ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 19 FÉVRIER 1940.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES PERRIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** dépose sur le bureau de l'Académie un Ouvrage intitulé RÉAUMUR. *Morceaux choisis*, présentés et annotés par JEAN TORLAIS. *Préface* par MAURICE D'OCAGNE.

MINÉRALOGIE. — *Les gisements de phlogopite de l'Extrême-Sud de Madagascar.* Note de M. **ALFRED LACROIX**.

Parmi les produits minéraux de Madagascar, une place de choix doit être donnée au mica *phlogopite*, activement recherché par l'industrie électrique et dont par suite l'extraction est d'un grand intérêt économique, surtout dans les circonstances actuelles. La phlogopite malgache rivalise sur les marchés mondiaux avec celle du Canada. Ses gisements ne sont pas moins intéressants du point de vue scientifique.

Quand, en 1922-1923, j'ai publié ma *Minéralogie de Madagascar,* l'exploitation de ce minéral commençait depuis quelques années seulement et consistait surtout en grattages superficiels, aussi ma documentation sur elle fut-elle incomplète. Il n'en est plus de même aujourd'hui.

Les gisements consistent en remplissage de poches ayant parfois de grandes dimensions ou de remplissage de fissures, à faciès filonien, localisées, d'une façon exclusive, au milieu de lits de *pyroxénite*, formée uniquement de diopside alumineux, intercalés dans les schistes cristallins de l'Extrême-Sud de la Grande-Ile.

Les premiers travaux entrepris, en 1912, dans la région de Fort-Dauphin, se son déplacés depuis lors et sont concentrés aujourd'hui dans celle de Betroka.

Depuis 1929, M. Seyrig a inauguré des exploitations souterraines par galeries, qui atteignent actuellement, la profondeur de 80 mètres. Je lui dois non seulement une documentation en échantillons importante et continue, mais tous les renseignements qui m'ont été nécessaires pour l'interprétation de leur mode de gisement et de formation. Je me propose de résumer les conclusions d'un Mémoire étendu qui s'imprime à Tananarive.

Il faut noter tout d'abord que, dans le gisement d'Ampandrandava, que je prends pour exemple, comme dans tous les autres, il y a lieu de considérer séparément trois zones superposées. La zone supérieure, située au-dessus du niveau hydrostatique, est une *zone de destruction*, dans laquelle les abondantes eaux pluviales (vadoses) ont fait disparaître tous les minéraux solubles, dont le principal est la *calcite*, déterminant ainsi des cavités, souvent assez grandes pour être considérées comme de véritables cavernes.

Au niveau hydrostatique commence la *zone phréatique*, imbibée d'eau qui circule lentement et qui est suffisamment riche en produits dissous pour laisser déposer d'intéressants minéraux secondaires dans sa partie inférieure. Cette zone n'a que quelques mètres de puissance, tandis que la précédente, variable avec la topographie, atteint localement jusqu'à 60 m. Plus profondément, commence la *zone intacte*, complètement dépourvue de cavités, où aucun des minéraux primordiaux n'a subi d'atteinte. C'est elle qui fait l'objet de la présente Note.

Les poches et les filons sont essentiellement remplis par trois minéraux qui ne manquent jamais, mais dont les proportions relatives varient : *pyroxène*, *calcite*, *phlogopite*; ils sont généralement accompagnés par divers satellites, les uns fréquents, les autres rares et souvent limités à des localités spéciales. Une particularité digne de remarque consiste dans les dimensions exceptionnellement grandes des cristaux de la plupart de ces minéraux.

Je ne m'occuperai ici que du cas le plus compliqué, celui des poches. A leur voisinage, le grain de la pyroxénite augmente, souvent jusqu'à aboutir à de gros cristaux nets de *diopside* vert ou grisâtre, en partie englobés par la calcite. Leur plus grande dimension peut dépasser 10 cm. La diversité de leur faciès est due au développement variable des formes de la zone verticale (h^1, g^1, m), associées à des formes terminales p, a^1, e^1, $b^{1/2}$, $b^{1/4}$, $b^{1/6}$. Les macles suivant h^1 ne sont pas rares.

La *calcite*, jaune, rose ou orangée, parfois blanche et plus rarement bleuâtre, est à grain variable, qui devient parfois énorme, les arêtes des

clivages pouvant dépasser 15 cm. Les macles polysynthétiques suivant b' sont fréquentes. Cette calcite constitue la gangue des autres minéraux, mais se trouve aussi à l'état d'enclaves dans ceux-ci.

La *phlogopite*, qui est le minéral exploité, se trouve toujours en cristaux dont les dimensions sont parfois monstrueuses; des lames de clivage de 2 m. de diamètre ont été recueillies dans certains gisements; à Ampandrandava, un cristal entier a été rencontre qui mesurait 3 m. 50, suivant l'axe vertical et 1 m. 20 de plus grand diamètre. Les deux extrémités de ces cristaux consistent en pyramides, dont d^1 et b^1 seules ont pu être précisées; elles sont accompagnées de e^1 et g^1 et tronquées au sommet par une très petite base p. La portion intermédiaire, dominante, à l'aspect pseudoprismatique, est formée par deux faces g^1 et une série de gouttières résultant de la rencontre de petites facettes d^1 et b^1 d'un très grand nombre d'individus, superposés, à orientation uniforme.

Le second type présente les mêmes formes, mais la base p est largement développée, en sorte que les cristaux ont une section hexagonale; ils sont aplatis ou non suivant la base.

Enfin un dernier type, à apparence rhomboédrique, dont le clivage p est triangulaire, est limité par trois faces $d^{5/4}$, e', $b^{1/2}$ avec ou sans formes voisines.

Tous ces cristaux, extrêmement fragiles, ne peuvent être extraits entiers de leur gangue, dès que leur axe vertical atteint quelques centimètres.

Pour les espèces accompagnant ces minéraux cardinaux, je n'insisterai que sur ceux présentant quelque particularité intéressante.

L'*apatite fluorée* se trouve sous forme de cristaux bleus ou verts, très nets (mb^1), pouvant atteindre de grandes dimensions. Un morceau brisé de l'un d'eux, que j'ai eu l'occasion de voir, mesurait 0 m, 70 de diamètre.

Les minéraux suivants n'ont été trouvés que dans certains gisements.

L'*anhydrite* est un minéral que l'on ne s'attendait pas à trouver en telle compagnie; elle forme des enchevêtrements de solides rectangulaires violacés, limités par les clivages faciles p, h^1, g^1; certains d'entre eux atteignent 20 cm. d'arête. Ce sulfate de calcium englobe tous les minéraux précédents ou est enveloppé par eux.

La *fluorine*, jaune ou rosée, constitue à Marovato des agglomérats de gros cristaux, à clivages octaédriques, pesant jusqu'à 20 kgm.

Le *spinelle*, vert foncé, riche en faces (a^1, a^3, b^1), est parfois de grande taille; le poids d'un d'entre eux est voisin de 4 kgm.

L'*allanite* forme à Mandrovato, Mafilefy et Imanda de petits cristaux aplatis suivant h^1 ; à Antanimena, a été trouvé un bloc de près de 2 kgm, sans forme géométrique, mais constituant un seul individu cristallin;

d'après une analyse que je dois à Mlle Thelma Berggren, c'est un type d'*orthite*, riche en lanthane et en cérium, renfermant de très petites quantités de praséodyme, de néodyme, de samarium et aussi de thorium dont la présence explique sa radioactivité.

Enfin, dans la zone de destruction d'Ambondrombe, un minéral nouveau, que je désigne sous le nom de *seyrigite*, a été trouvé en cristaux fragmentés, atteignant jusqu'à 7 cm. de diamètre. Il est quadratique, optiquement positif, translucide, de couleur jaune d'or, avec un éclat vitreux passant à l'adamantin; il occupe dans la série calcique une place intermédiaire entre la *scheélite* (WO^3Ca) et la *powellite* (MoO^3Ca). Il est l'équivalent de la *chillagite* située dans la série plombeuse entre la *raspite* (WO^3Pb) et la *wulfénite* (MoO^3Pb). La teneur en MoO^3 est de 24,01 % et la densité de 5,484. Ce minéral, accompagné de lames de phlogopite, a été mis en liberté par la dissolution de la calcite qui devait être sa gangue originelle, et il est actuellement enveloppé dans un mélange de quartz, d'opale et de sépiolite secondaires.

Enfin, il faut citer ([1]) d'énormes cristaux de sphène brun rougeâtre et quelques minéraux sulfurés peu abondants (*molybdénite*, pyrrhotite, pyrite, chalcopyrite).

A cette liste on devra peut-être ajouter la *scapolite* et l'*anorthite*, dont le rôle n'a pu être fixé avec certitude, car si elles se trouvent, dans la pyroxénite, au voisinage immédiat des poches, leurs relations avec celles-ci auraient besoin d'être précisées. Il en est de même pour une roche, à faciès pegmatitique, faite d'*anorthite*, transformée en damourite, de *pyroxène* et, suivant les gisements, de *phlogopite*, *spinelle*, *anhydrite*, *allanite* etc.

Les minéraux qui viennent d'être énumérés ne sont pas seulement intéressants pour l'interprétation ultérieure de la genèse des gisements de phlogopite, mais encore à cause de la netteté des formes des cristaux de certains d'entre eux, et par leurs dimensions exceptionnelles. A ces divers points de vue, les gisements de l'Extrême-Sud de Madagascar sont à comparer aux plus remarquables de ceux de l'Est du Canada.

([1]) Des échantillons de hornblende ont été recueillis dans plusieurs gisements, mais je n'ai pas sur leur comportement lithologique des précisions suffisantes (accidents minéralogiques dans la pyroxénite ou dans les poches à phlogopite?).

SPECTROSCOPIE. — *Propriétés communes aux molécules hydrogénées.* Note de M. **Henri Deslandres.**

Les deux Notes précédentes du 23 octobre et du 11 décembre 1939, et surtout la seconde Note, ont rapproché et comparé les fréquences Raman de 7 molécules à l'état liquide gazeux et à l'état liquide et signalé des relations curieuses entre les deux fréquences. Six de ces molécules sont hydrogénées et leurs fréquences ν ont été soumises à l'analyse nouvelle des spectres moléculaires, qui révèle les nombres s' d'électrons activés, l'arrangement intérieur des atomes, l'ionisation intérieure et les polymères [1]. Je rappellerai brièvement les résultats obtenus avec deux de ces molécules, SiH^4 et ClH. Le cas de $Si\,H^4$ est simple et net : la fréquence la plus intense du gaz est égale à $35\,d_1/17$, 17 étant le nombre s' des électrons du radical SiH^3 dans l'arrangement $H—SiH^3$; et, comme la différence avec la fréquence du liquide est égale à $d_1/17 \times 5$, la fréquence du liquide, un peu inférieure, est un multiple de $d_1/17 \times 5$. De même avec ClH; la fréquence principale du gaz est égale à $19\,d_1/7$, et celle du liquide à $166\,d_1/7 \times 9$, 166 n'étant pas un multiple de 7 ou de 9, et 7 étant le nombre d'électrons du premier anneau de Cl. La conséquence à tirer de ces faits est que la molécule du liquide est un polymère de la molécule du gaz, le polymère n° 5 avec SiH^4 et le polymère n° 9 avec ClH. Mais, avant de présenter cette conclusion, j'ai voulu aborder l'étude générale des composés hydrogénés.

Chaque atome ou groupe d'atomes, comme on sait, a ses fréquences propres liées par la formule (1) à ses électrons activés, et la molécule se divise en plusieurs parties, réduites en général à deux, qui activent chacune les électrons de l'autre. De plus les fréquences des parties doivent être égales ou avoir des différences très faibles. Cette égalité des fréquences est nécessaire et souvent suffisante; elle est bien réalisée dans les molécules les plus stables. Je montrerai que cette égalité des fréquences fournit une base plus générale et plus sûre que la théorie des valences pour l'explication et la prévision des molécules. Comme, d'autre part, les électrons sont activés

---

(1) L'analyse est basée sur la formule (1) $\nu = q\,d_1/s'r'$ qui est simple et générale; d_1 est la constante universelle 1062,5; r' et q sont des nombres entiers. On analyse la fréquence en recherchant les nombres s', r' et q qui, portés dans la formule, reproduisent la fréquence avec un résidu très faible.

non pas un à un, mais par sous-anneaux et anneaux, on peut, en partant de la formule chimique du composé, former la liste *Act.* des nombres d'électrons activables et avoir une première idée de la stabilité.

Dans l'application de ces règles, une Note du 1er février 1935 a indiqué trois cas principaux : 1° la molécule est divisible en deux parties identiques; l'égalité des électrons activés est assurée, et la molécule est stable. 2° Les deux parties de la molécule sont inégales. Celle qui est la plus riche en électrons n'est activée que partiellement. 3° Les deux parties sont forcément très inégales, ainsi que dans la molécule ClH. Ce 3e cas a été jusqu'ici moins étudié que les deux autres, mais il a une importance au moins égale. Comment la fréquence moléculaire est-elle émise dans ce cas spécial? L'atome Cl doit être activé le premier avec les 7 électrons de son premier anneau, et la fréquence émise, conformément à la formule générale, est un multiple de $d_1/7$; elle est égale à $19 d_1/7$. Cette même fréquence, par un effet de résonance, est imposée à l'atome H; d'où le nombre r' de la formule qui, avec cet atome, est égal à 7. Les atomes et groupes d'atomes agissent les uns sur les autres par leur rayonnement. La fréquence émise favorise la formation et la persistance des arrangements d'atomes qui émettent une fréquence très voisine; et c'est ainsi que chaque fréquence d'une molécule est un harmonique de plusieurs fréquences élémentaires dues à des arrangements différents de ses atomes. Cet effet spécial peut être aussi rattaché à la catalyse.

Cependant, dans une molécule hydrogénée, l'atome d'hydrogène, très léger, peut être facilement déplacé et séparé des autres atomes; d'où, si M est la molécule, l'arrangement H — (M - H). Si d'autres atomes H sont déplacés, on a les arrangements H^2 — (M - 2 H) et H^3 — (M - 3 H), H^3 étant presque aussi stable que H^2. J'ai examiné à ce point de vue les molécules hydrogénées dont l'analyse a été publiée dans les Notes précédentes, et toutes ont offert au moins un des arrangements ci-dessus, révélé aisément par l'analyse des fréquences.

Même, parmi les 200 molécules déjà étudiées, je n'ai trouvé aucune molécule hydrogénée qui n'offre pas cette propriété. A l'appui, je présente dans le tableau XXI ci-contre six molécules de type différent et de complexité croissante, dont l'arrangement M - H est mis en relief d'abord dans la liste *Act.*, puis dans la portion publiée de l'analyse ([2]).

([2]) Le tableau donne en partie seulement l'analyse des fréquences qui sont extraites des mémoires suivants : N^3H, par Kohlraush, *Z. physik. Chem.*, **34**, 1936, p. 214;

Tableau XXI. — *Analyse de fréquences infrarouges de molécules.*

Liste *Act.* — Nombres *s'* d'électrons des anneaux (a.), des anneaux et sous-anneaux (a'.), activables dans les atomes et groupes d'atomes des molécules N^3H, C^3H^4, $C^7O^5H^6$, $C^{10}H^{16}$, $C^9O^3NH^{11}$ et $C^{18}O^{16}H^{32}$

	Acide azothydrique. N^3H et C^3H^4.	Acide gallique. $C^7O^5H^6$.			Caoutchouc. $C^{10}H^{16}$.		Tyrosine. $C^9O^3NH^{11}$.			
	N^3 et C^3H^3.	C^6H^2.	CO^5H^4.	$C^7O^5H^5$.	C^5H^8.	$C^{10}H^{15}$.	C^6OH^5.	$C^3O^2NH^6$.	$C^9O^3NH^{10}$.	
1 a'.	*9*	*14*	*26*	*39*	*18*	*35*	*21*	*23*	*43*	*1* a'.
1 a.	*15*	*26*	*38*	*63*	*28*	*55*	*35*	*35*	*69*	*1* a.
2 a.	*21*	*38*	*50*	*87*	*38*	*75*	*49*	*47*	*95*	*2* a.

Molécule et mode d'excitation.	Intensité entre ( ) et fréquence de la radiation en cm^{-1}.	Multiple correspondant de $d_1/s'r'$ et résidu.		Nombre *s'* d'électrons activés dans l'atome ou groupe d'atomes et nombre des anneaux ou sous-anneaux activés.
N^3H Raman	$\nu = (1)\ 1300$	$= 11\ d_1/\ 9$	$+1,4$	9 de N^3 1 a'.
22 électrons, 2 fréq.		$55\ d_1/\ 15\times3$	$+1,4$	15 de N^3 1 a.
		$77\ d_1/\ 21\times3$	$+1,4$	21 de N^3 2 a.
C^3H^4 Raman	$\nu = (9)\ 336$	$= 6\ d_1/\ 19$	$+0,5$	19 de C^3H 2 a.
22 électrons, 12 fréq.		$19\ d_1/\ 15\times4$	$-0,5$	15 de C^3H^3 1 a.
		$20\ d_1/\ 21\times3$	$-1,3$	21 de C^3H^3 2 a.
	$\nu = (10)\ 2926$	$= 124\ d_1/\ 9\times5$	$-1,8$	9 de C^3H^3 1 a'.
		$179\ d_1/\ 13\times5$	$-0,0$	13 de C^3H 1 a,
$C^7O^5H^6$ Raman solution	$\nu = (4)\ 1608$	$= 56\ d_1/\ 37$	$-0,1$	37 de $C^7O^5H^3$ 1 a'. ou de C^6H^{2+} 2 a.
88 électrons, 9 fréq.		$59\ d_1/\ 39$	$+0,6$	39 de $C^7O^5H^5$ 1 a'. ou de CO^5H^{4-} 1 a.
		$115\ d_1/\ 38\times2$	$+0,3$	38 de $C^7O^5H^4$ 1 a'. et de CO^5H^4 1 a.
		$118\ d_1/\ 26\times3$	$+0,6$	26 de C^6H^2 1 a. et de CO^5H^4 1 a'.
	$\nu = (3)\ 1688$	$= 62\ d_1/\ 39$	$-1,1$	39 de $C^7O^5H^5$ 1 a'.
		$100\ d_1/\ 63$	$+1,5$	63 de $C^7O^5H^5$ 1 a.
$C^{10}H^{16}$ Raman solution	$\nu = (15)\ 1670$	$= 44\ d_1/\ 28$	$+0,4$	28 de C^5H^8 1 a.
76 électrons, 13 fréq.		$55\ d_1/\ 35$	$+0,4$	35 de $C^{10}H^{15}$ 1 a'.
		$173\ d_1/\ 55\times2$	$-0,2$	55 de $C^{10}H^{15}$ 1 a.
	$\nu = (9)\ 2915$	$= 96\ d_1/\ 35$	$+0,7$	35 de $C^{10}H^{15}$ 1 a'.
		$181\ d_1/\ 33\times2$	$+1,2$	33 de $C^{10}H^{13}$ 1 a'.
		$203\ d_1/\ 74$	$+0,3$	74 de $C^{10}H^{14}$ 2 a.
$C^9O^3NH^{11}$ Raman solution.	$\nu = (10)\ 1620$	$= 32\ d_1/\ 21$	$+1,0$	21 de C^6OH^5 1 a'.
96 électrons, 6 fréq.		$35\ d_1/\ 23$	$+3,6$	23 de $C^3O^2NH^6$ 1 a'.
		$64\ d_1/\ 42$	$+1,0$	42 de $C^9O^3NH^9$ 1 a'.
		$67\ d_1/\ 22\times2$	$+2,1$	22 de C^6OH^{5-} et de $C^3O^2NH^{6+}$ 1 a'.
		$125\ d_1/\ 41\times2$	$+0,3$	41 de $C^9O^3NH^8$ 1 a'.
		$131\ d_1/\ 43\times2$	$+1,5$	43 de $C^9O^3NH^{10}$ 1 a'.
		$145\ d_1/\ 95$	$-1,7$	95 de $C^9O^3NH^{10}$ 2 a.
	$\nu = (9)\ 844$	$= 54\ d_1/\ 68$	$+0,2$	68 de $C^9O^3NH^9$ 1 a'.
		$65\ d_1/\ 41\times2$	$+1,8$	41 de $C^9O^3NH^8$ 1 a'.
	$\nu = (6)\ 1216$	$= 47\ d_1/\ 41$	$-2,0$	id.
	$\nu = (4)\ 1359$	$= 55\ d_1/\ 43$	$+0,0$	43 de $C^9O^3NH^{10}$ 1 a'.
	$\nu = (3)\ 646$	$= 25\ d_1/\ 41$	$-1,9$	41 de $C^9O^3NH^8$ 1 a'.
$C^{18}O^{16}H^{32}$ Raffinose Raman.	$\nu = \ 1150$	$= 13\ d_1/\ 12$	$-1,0$	6 de C 2 a. et de OH^2 1 a'.
268 électrons, 1 fréq.		$145\ d_1/134$	$+0,3$	134 de $C^9O^8H^{16}$ 2 a.
		$289\ d_1/267$	$+0,0$	267 de $C^{18}O^{16}H^{31}$ 2 a.
		$288\ d_1/266$	$-0,4$	266 de $C^{18}O^{16}H^{30}$ 2 a.
		$287\ d_1/265$	$-0,7$	265 de $C^{18}O^{16}H^{29}$ 2 a.

La première molécule du tableau, N^3H, est intéressante, ayant, au point de vue chimique, des points communs avec ClH; et, dans une Note de décembre 1934, en m'appuyant sur la liste *Act.* et l'analyse de ClH, j'avais écrit que ces analogies étaient dues aux nombres s' 15 et 21, communs aux deux molécules. Depuis, le spectre Raman a été mesuré, et le tableau montre que ces mêmes nombres se retrouvent dans l'analyse de la fréquence.

J'ai ajouté la molécule C^3H^4 qui a le même nombre d'électrons, mais un nombre de fréquences notablement plus grand. Elle a deux atomes de plus, et se prête à des arrangements d'atomes plus nombreux.

L'acide gallique, présenté ensuite, offre la liste *Act.* des deux groupements d'atomes, C^6H^2 et CO^5H^4, indiqués par la formule de constitution, et à côté la liste *Act.* de (M-H). Les nombres s' tirés de l'analyse sont les mêmes, et le tableau signale 4 nombres s' qui correspondent à l'isolement des atomes H, 2H et 3H.

Avec le caoutchouc qui suit, j'ai analysé en partie les deux fréquences principales, émises aussi par la gutta-percha. La molécule est divisible en parties égales et offre aussi l'isolement de H, 2H et 3H.

La tyrosine est un des produits de décomposition de l'albumine et elle serait le noyau de cette molécule importante; mais elle est examinée ici surtout pour l'isolement de ses atomes d'hydrogène. Cependant le tableau donne la liste *Act.* des deux groupements principaux d'atomes annoncés par la formule de constitution, et il y a un certain accord avec l'analyse. D'autre part les groupements (M — H), (M — 2H), (M — 3H) y sont largement représentés.

Enfin le tableau présente le raffinose, un des polyoses les plus connus, ajouté surtout parce qu'il est très riche en électrons; il en compte 268. Sa fréquence est un multiple de $d_1/134$, et aussi de $d_1/267$, $d_1/266$ et $d_1/265$ qui correspondent à l'isolement progressif de trois atomes d'hydrogène.

La propriété qu'ont les molécules hydrogénées de détacher plusieurs atomes d'hydrogène apparaît générale, et l'on peut s'étonner que ces quelques atomes soient capables d'activer les autres atomes, très nombreux dans certaines molécules.

C^3H^4 par Glocker et Davis, *Phys. Rev.*, 41, 1932, p. 370; Ac. Gallique, par Suez, Fried et Brinn, *Helv. Chem. Acta*, 19, 1936, p. 1359; Caoutchouc, par Gehman et Osterhof, *Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 215; Tyrosine, par Wright et Lee, *Nature*, 135, 1935, p. 300; Raffinose, par Kuztner, *Naturwissenshaften*, 29, 1934, p. 331.

On peut maintenant conclure dans la discussion ouverte au commencement de cette Note. Les six molécules dont la fréquence du gaz a été comparée à celle du liquide sont hydrogénées et ont les propriétés des molécules de ce type. La fréquence du gaz est liée à l'arrangement H — (M — H), et la fréquence correspondante du liquide est un polymère de celle du gaz. C'est un fait nouveau, joint à plusieurs autres, et révélé comme les précédents par l'analyse des fréquences moléculaires.

M. **F. Grandjean** fait hommage à l'Académie d'une brochure intitulée Georges Friedel 1865-1933.

Cette brochure commémore l'inauguration de stèles érigées en l'honneur de Friedel à l'École des Mines de Saint-Étienne et à l'Université de Strasbourg. Elle contient les discours prononcés pendant ces cérémonies, des Notices qui résument la vie et l'œuvre du grand minéralogiste, la liste de ses travaux et quelques pages choisies parmi les plus représentatives de sa forte personnalité.

Sir **William Bragg**, Président de la *Royal Society*, fait hommage à l'Académie de l'*Address of the President at the Anniversary Meeting*, 30 november 1939.

CORRESPONDANCE.

M. **André Morette** adresse des remercîments pour l'encouragement accordé à ses travaux.

ALGÈBRE. — *Résolution de l'équation* $Ax^m + By^n = z^p$ *en nombres rationnels.* Note [1] de MM. **Lhristo Tchacaloff** et **Chr. Karanicoloff.**

Envisageons l'équation indéterminée

$$Ax^m + By^n = z^p, \tag{1}$$

dont les exposants m, n, p sont des nombres entiers et dont les coefficients A

[1] Séance du 12 février 1940.

et B sont des nombres rationnels donnés. Nous allons chercher des formules générales permettant de trouver toutes les solutions de (1) en nombres rationnels. Dans ce but nous introduisons les nouvelles inconnues X, Y, Z moyennant les formules

$$(2) \qquad x = X^{\lambda} Y^{\mu} Z^{\nu}, \qquad y = X^{\lambda_1} Y^{\mu_1} Z^{\nu_1}, \qquad z = X^{\lambda_2} Y^{\mu_2} Z^{\nu_2},$$

et nous déterminons les exposants entiers

$$(3) \qquad \lambda, \quad \mu, \quad \nu; \qquad \lambda_1, \quad \mu_1, \quad \nu_1; \qquad \lambda_2, \quad \mu_2, \quad \nu_2$$

de manière que l'équation transformée se réduise à la forme simple

$$(1') \qquad AX + BY = Z.$$

Pour cela il faut et il suffit que les entiers (3) vérifient les équations

$$(4) \qquad \begin{cases} m\nu - n\nu_1 = 0, \\ n\lambda_1 - p\lambda_2 = 0, \\ p\mu_2 - m\mu = 0; \end{cases}$$

$$(4') \qquad \begin{cases} m\lambda - p\lambda_2 = 1, \\ n\mu_1 - m\mu = 1, \\ p\nu_2 - n\nu_1 = 1, \end{cases}$$

dont les trois dernières ne peuvent être satisfaites que lorsque les exposants m, n, p sont premiers entre eux deux à deux. En supposant que cette condition soit remplie, on tire des équations (4)

$$(5) \qquad \nu = n\gamma, \qquad \nu_1 = m\gamma; \qquad \lambda_1 = p\alpha, \qquad \lambda_2 = n\alpha; \qquad \mu_2 = m\beta, \qquad \mu = p\beta,$$

α, β, γ étant des entiers, de sorte que les équations (4′) deviennent

$$(5') \qquad m\lambda - np\alpha = 1, \qquad n\mu_1 - mp\beta = 1, \qquad p\nu_2 - mn\gamma = 1.$$

Chacune des équations (5′) à deux inconnues possède une infinité de solutions entières, puisque, dans nos hypothèses, les coefficients des inconnues sont premiers entre eux. On ramène ainsi la solution en nombres entiers des équations (4), (4′) à celle des trois équations indéterminées (5′) suivie des six équations (5) qui servent à déterminer les inconnues ν, ν_1, λ_1, λ_2, μ_2, μ.

Les formules (2) nous permettent d'exprimer inversement X, Y, Z en fonction de x, y, z, et l'on voit sans peine que, pour éviter les exposants fractionnaires dans les formules inverses de (2), il faut et il suffit que le

déterminant

$$D = \begin{vmatrix} \lambda & \mu & \nu \\ \lambda_1 & \mu_1 & \nu_1 \\ \lambda_2 & \mu_2 & \nu_2 \end{vmatrix}$$

ait la valeur ± 1. Nous allons montrer qu'il est toujours possible de trouver une solution en nombres entiers du système (4), (4'), telle que la valeur du déterminant D soit égale à 1. En exprimant les éléments de D par les paramètres α, β, γ, on obtient

$$(6) \qquad D = \frac{1 + np\alpha + mp\beta + mn\gamma}{mnp}.$$

Soient λ', μ', ν'; λ'_1, μ'_1, ν'_1; λ'_2, μ'_2, ν'_2 une solution du système (4), (4') en nombres entiers et α', β', γ', D' les valeurs entières correspondantes de α, β, γ, D. On peut en déduire une infinité de solutions nouvelles en remplaçant dans les équations (5') et (5) α par $\alpha' + mt$, β par β' et γ par γ', t désignant un nombre entier tout à fait arbitraire. Les valeurs correspondantes de λ, μ, ν; λ_1, μ_1, ν_1; λ_2, μ_2, ν_2 tirées de (5') et (5) sont entières et l'on obtient pour D la valeur

$$\overline{D} = \frac{1 + np(\alpha' + mt) + mp\beta' + mn\gamma'}{mnp} = D' + t.$$

Il est donc évident qu'on peut disposer du nombre entier t de manière que la valeur de $\overline{D}$ soit égale à un nombre entier choisi d'avance.

L'analyse précédente conduit à la conclusion suivante : *si les exposants m, n, p de l'équation* (1) *sont premiers entre eux deux à deux, on peut trouver neuf nombres entiers* (3) *vérifiant les conditions* (4) *et* (4') *et tels que*

$$D = \begin{vmatrix} \lambda & \mu & \nu \\ \lambda_1 & \mu_1 & \nu_1 \\ \lambda_2 & \mu_2 & \nu_2 \end{vmatrix} = 1;$$

toutes les solutions en nombres rationnels de l'équation (1) *se déduisent des solutions en nombres rationnels de l'équation* (1') *grâce aux formules* (2).

GÉOMÉTRIE. — *Quelques remarques à propos d'une Note de M. Amin Yasin.* Note [1] de M. **Gino Fano**, présentée par M. Élie Cartan.

La Note récente de M. Amin Yasin [2] me fournit l'occasion de quelques remarques, que je vais exposer.

L'équation d'une surface du quatrième degré touchée par un plan $a_1 = 0$ le long d'une conique peut bien se mettre sous la forme

$$a_1 b_3 - h_2^2 = 0, \tag{1}$$

où a_1, h_2, b_3 sont des polynomes homogènes en x, y, z, t, ayant les degrés indiqués par les indices. Cette surface a par conséquent sur la conique $a_1 = h_2 = 0$ les six points doubles $a_1 = h_2 = b_3 = 0$. C'est Corrado Segre qui a déjà remarqué, dans sa théorie générale des hypersurfaces cubiques de l'espace à quatre dimensions [3], que la surface (1) est le contour apparent de l'hypersurface

$$a_1 u^2 + 2 h_2 u + b_3 = 0 \tag{2}$$

par rapport au sommet (0, 0, 0, 0, 1); c'est-à-dire la section du cône ayant ce même sommet et circonscrit à cette hypersurface; ou bien encore la surface-limite de l'espace double à trois dimensions projection de (2) du point (0, 0, 0, 0, 1).

D'après cette relation très étroite entre la surface (1) et l'hypersurface (2), il est bien naturel que les deux démonstrations d'une même question données par M. F. P. White [4] au moyen de l'hypersurface (2) et par M. Amin Yasin en se servant de la surface (1) ne soient aucunement différentes entre elles, et que l'une soit, pour ainsi dire, une sorte de traduction de l'autre, par une simple projection. Et comme, lorsqu'une figure est la projection d'une autre appartenant à un espace à un plus grand nombre de dimensions, leurs propriétés sont ordinairement plus simples à étudier sur cette dernière figure, c'est peut-être la démonstration de M. White qui éclaircit le mieux la question.

Les six points doubles de la surface (1) sont bien les sections des lignes

---

(1) Séance du 12 février 1940.

(2) *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 337.

(3) *Memorie della R. Accad. di Torino*, 2e série, 39, 1888, p. 3.

(4) *Proceed. London Math. Soc.*, 2e série, 30, 1930, p. 347.

droites de l'hypersurface (2) passant par le point $P \equiv (0, 0, 0, 0, 1)$. Le cône quintique T considéré par M. Amin Yasin et ayant pour sommet l'un, disons O, de ces points doubles, est la section du cône formé, dans l'espace à quatre dimensions, par les ∞^1 plans passant par la droite PO et dont l'intersection ultérieure avec l'hypersurface (2) est composée de deux droites. Les surfaces cubiques touchant (1) le long de sextiques de genre 4 sont simplement les projections des intersections de (2) avec des espaces à trois dimensions; et c'est précisément parmi ces intersections que j'ai trouvé ([5]) qu'il y en a 495 possédant quatre points doubles, c'est-à-dire que l'hypersurface (2) a ce même nombre d'espaces 4-tangents.

MM. White et Amin Yasin ont obtenu tous les deux, dans leurs Notes, 991 coniques parmi les 2015 qui touchent en 5 points la courbe plane du 5ᵉ degré (C^5) section du cône T. Ce sont les sections par le même plan du cône du 2ᵉ degré tangent à la surface (1) au point O [c'est-à-dire du système ∞^1 de plans passant par la droite PO et rencontrant l'hypersurface (2) en des coniques tangentes à cette même droite] et des cônes menés de O et enveloppant les 495 surfaces cubiques nommées, qui se décomposent tous en deux cônes quadriques $(1 + 2.495 = 991)$. M. Edge ([6]) et moi-même ([7]), peut-être plus complètement, nous avons précisé la position de ces 991 coniques parmi les autres. La première des coniques nommées, additionnée aux droites doubles du plan, définit un système ∞^4 de courbes du 4ᵉ ordre (C^4) tangentes à C^5 en 10 points, appartenant à une même cubique; et les autres 495 paires de coniques sont des C^4 de ce même système. En changeant la première conique, on obtient 2015 différents systèmes ∞^4 de C^4 ayant les mêmes propriétés par rapport à la C^5 nommée, et dont chacun contient d'autres 495 paires de coniques. Mais ce ne sont pas encore toutes les $\binom{2015}{2}$ paires de coniques touchant chacune la C^5 en 5 points : les autres paires appartiennent à d'autres systèmes ∞^4 de C^4, eux aussi touchant la C^5 en 10 points, mais tout à fait différents, et ces 10 points de contact n'appartenant pas à une même cubique.

([5]) *Annali di Matem.*, 3ᵉ série, **10**, 1904, p. 251.

([6]) *Acta Mathem.*, vol. **64**, 1935, p. 185.

([7]) Dans un Mémoire qui va paraître dans les *Comment. Mathem. Helvetici*, vol. **12**.

GÉOMÉTRIE. — *Sur les réseaux isothermes sphériques.* Note de M. **Paul Vincensini**, présentée par M. Élie Cartan.

1. Il est bien connu que toute représentation isothermique (u, v) de la sphère S de rayon 1

$$ds^2 = \lambda(du^2 + dv^2) \tag{1}$$

fournit une surface minima Σ dont les courbes u, v sont les images des asymptotiques. Les systèmes isothermes (u_α, v_α), isogonaux à (u, v) sous l'angle α, correspondent aux *associées* Σ_α de Σ, et pour $\alpha = \pi/2$ on a l'*adjointe* de Σ.

Nous avons montré d'autre part [1] que, si I est le point de la tangente en $M(u, v)$ à S à la courbe u_α (ou v_α) tel que $\overline{MI} = \sqrt{\lambda}$, la normale D en I au plan tangent en M engendre une congruence isotrope $(\mathcal{J}_\alpha)$ [la plus générale à une homothétie près]. L'enveloppée moyenne $\Sigma_{1\alpha}$ de $\mathcal{J}_\alpha$ est une surface minima engendrant, lorsque α varie, une famille de surfaces minima associées *distinctes* de la famille Σ_α de départ. Les $\Sigma_{1\alpha}$ fournissent, sur S, une nouvelle famille à un paramètre de systèmes isothermes, distincte de (u_α, v_α), à laquelle on peut associer, par la construction ci-dessus, une nouvelle famille de congruences isotropes $(\mathcal{J}_{1\alpha})$ conduisant, à son tour, à une nouvelle famille de surfaces minima associées, et ainsi de suite; d'où un procédé de transformation des familles de surfaces minima associées que l'on peut poursuivre indéfiniment.

2. On peut, au système isotherme initial (u, v), attacher une autre famille intéressante de surfaces. Sur la tangente à u_α portons, non plus $\overline{MI} = \sqrt{\lambda}$, mais $\overline{MJ} = 1/\sqrt{\lambda}$, et élevons en J la perpendiculaire Δ au plan tangent en M à S. On démontre que l'ensemble des droites Δ relatives aux différents points de S constitue une *congruence d'Appell* (A_α) [congruence normale (la plus générale à une homothétie près) admettant pour enveloppée moyenne le point O]. Il en résulte que, *si l'on transforme la congruence d'Appell relative à* O *la plus générale, en prenant l'inverse* H' *par rapport à* S *de la projection* H *de* O *sur son rayon générateur* D, *et en menant de* H' *la parallèle à* D, *on obtient la congruence isotrope la plus générale.*

Si dans chaque congruence (A_α) on choisit, suivant une loi continue,

---

[1] *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 1144.

une surface σ_α orthogonale aux rayons, on obtient ∞^1 *surfaces d'Appell associées* (σ_α et $\sigma_{\alpha+\pi/2}$ étant encore dites *adjointes*), présentant avec les *surfaces minima associées* (ou adjointes) des analogies remarquables *dues à la possibilité de définir les surfaces d'Appell au moyen de la fonction analytique la plus générale par des formules analogues aux formules de Weierstrass pour les surfaces minima.*

Si une surface minima est définie au moyen des formules de Weierstrass, de simples quadratures donnent le réseau isotherme sphérique correspondant (image des asymptotiques). Le passage d'une surface d'Appell au réseau isotherme correspondant peut être effectué d'une façon plus simple encore : *l'une des deux familles de courbes du réseau peut être obtenue, sans quadratures, par une construction géométrique très simple*: l'autre famille s'en déduit par une quadrature, conformément d'ailleurs à une proposition bien connue de S. Lie. La construction géométrique en question met en jeu, comme nous allons le voir, une interprétation intéressante des paramètres isométriques, c'est-à-dire des fonctions $\varphi(u, v)$, $\psi(u, v)$ telles que le changement $u_1 = \varphi$, $v_1 = \psi$ donne à l'élément linéaire sphérique général la forme (1).

3. L'élément sphérique ayant la forme générale

$$ds^2 = E\,du^2 + 2F\,du\,dv + G\,dv^2,$$

φ et ψ sont déterminés par les deux équations

$$(2) \qquad \frac{\partial\psi}{\partial u} = \frac{\left(F\frac{\partial\varphi}{\partial u} - E\frac{\partial\varphi}{\partial v}\right)}{\sqrt{EG - F^2}}, \qquad \frac{\partial\psi}{\partial v} = \frac{\left(G\frac{\partial\varphi}{\partial u} - F\frac{\partial\varphi}{\partial v}\right)}{\sqrt{EG - F^2}},$$

où φ (et par suite ψ) vérifie l'équation

(3) $\quad \Delta_2\varphi = 0 \quad$ [Δ_2 se rapportant à l'élément linéaire général ci-dessus].

Or il se trouve que si l'on considère un couple quelconque de surfaces d'Appell *adjointes* (σ, σ_1) comme enveloppées par les plans

$$Xx + Yy + Zz = \Phi(u, v), \qquad Xx + Yy + Zz = \Psi(u, v)$$

[X, Y, Z = cosinus directeurs de la normale; x, y, z = coordonnées courantes], Φ et Ψ *sont aussi liées par les relations* (2), (3). φ *et* ψ peuvent donc être indifféremment considérés, *soit comme les paramètres isométriques du système isotherme sphérique le plus général, soit comme les distances à l'origine des plans tangents aux deux surfaces d'Appell adjointes les plus générales.*

Cela étant, envisageons les plans tangents communs à une surface d'Appell σ et à la sphère S; ils déterminent une développable $\mathcal{D}$ circonscrite à S le long d'une courbe L sur laquelle φ reste constant. En substituant à σ toutes ses parallèles on obtient, sur S, ∞^1 courbes L ($\varphi = \text{const.}$) formant, d'après ce qui précède, l'une des deux familles d'un système isotherme de S [système isotherme associé à σ]. L'autre famille (L') du même système est formée par les courbes de contact, sur S, des développables circonscrites à S et aux ∞^1 surfaces parallèles à l'adjointe σ_1 de σ.

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur les inversions dans un groupe commutatif.* Note de M. **B. de Kerékjártó**, présentée par M. Élie Cartan.

Soit G un groupe commutatif quelconque opérant dans son propre espace. Nous entendons par *inversion* par rapport à l'élément T de G la transformation qui fait correspondre à chaque élément X de G l'élément $X^{-1}T^2$; c'est une transformation involutive admettant l'élément invariant T. Si le groupe commutatif G ne contient aucun élément d'ordre 2, alors pour deux éléments distincts T et T', aussi T^2 et T'^2 sont différents, et l'inversion par rapport à T n'admet aucun élément invariant autre que T. L'inversion par rapport à T est la transformée par T de l'inversion par rapport à l'identité I. Le produit des inversions par rapport à T et à T' est l'élément $T^{-2}T'^2$ du groupe G.

Nous allons démontrer le théorème suivant :

Dans un groupe commutatif G *ne contenant aucun élément d'ordre* 2, *l'inversion par rapport à l'identité* I *est caractérisée par les propriétés suivantes : a. l'identité* I *est son seul élément invariant; b. le produit de l'inversion et de sa transformée par un élément quelconque du groupe* G *est un élément de* G.

Désignons par S une transformation de l'espace du groupe G en lui-même satisfaisant aux conditions *a* et *b*, et par S(X) l'image de l'élément X de G obtenue par la transformation S. En appliquant la condition *b* aux transformations S et $I^{-1}SI = S$, on obtient que S^2 est un élément du groupe G admettant l'élément invariant I, donc

$$S^2 = I.$$

De la condition *b*, nous concluons ensuite

$$S.TST^{-1} = T',$$

par conséquent

$$ST = T'TS.$$

La transformation à gauche transforme l'élément variable X de G en S(X)T, la transformation à droite en S(XT'T); nous avons donc la relation

$$S(XT'T) = S(X)T.$$

En posant $X = I$, comme $S(I) = I$, on obtient $T = S(T'T)$, et en remplaçant T'T par Y, nous obtenons la relation

$$S(XY) = S(X).S(Y).$$

Soit $Y = S(X)$, alors $S(Y) = X$, et

$$S[X.S(X)] = S(X).X.$$

Comme le groupe G est commutatif, on a $S(X).X = X.S(X)$; la dernière relation signifie donc que l'élément $X.S(X)$ est invariant par la transformation S. De la condition *a*, on conclut donc que $X.S(X) = I$, et alors

$$S(X) = X^{-1}.$$

Comme applications du théorème que nous venons de démontrer, nous mentionnons les suivantes :

Si G est le groupe des translations de l'espace euclidien à *n* dimensions, notre théorème caractérise les symétries par rapport aux points de l'espace.

Si G est le groupe linéaire complexe $z' = cz$, notre théorème caractérise les inversions $z' = a^2/z$.

A l'aide de ce dernier résultat, on peut déduire simplement le théorème suivant que j'ai indiqué ailleurs :

Soit G *un groupe de transformations topologiques de la surface d'une sphère en elle-même conservant le sens, satisfaisant aux conditions suivantes. Pour deux triples de points* A, B, C *et* A', B', C', *il existe une transformation de* G *et une seule qui transforme* A, B, C *en* A', B', C'; *celle-ci varie continûment avec le triple* A', B', C'. *Les transformations de* G, *qui laissent un point* U *invariant et qui sont régulières excepté au point* U, *forment un sous-groupe de* G. *Sous ces conditions, le groupe* G *est homéomorphe au groupe homographique de la sphère.*

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'application d'une méthode directe au problème de L. Lichtenstein* [1]. Note de M. **Marcel Godefroy**, présentée par M. Henri Villat.

J'ai défini [2] une classe de problèmes généralisant l'intégration des équations différentielles et énoncé des conditions suffisantes pour que la solution soit unique. L'application de cette méthode au système intégro-différentiel

$$(1) \qquad \frac{\partial}{\partial t}x(a, b, c, t) = u(a, b, c, t), \qquad \frac{\partial y}{\partial t} = v, \qquad \frac{\partial z}{\partial t} = w,$$

$$(2) \qquad u(a, b, c, t) = \frac{1}{2\pi}\iiint_T \frac{\eta'(z - z') - \zeta'(y - y')}{r^3}\,d\tau'.$$

$$(3) \qquad \xi = \xi_0(a, b, c)\frac{\partial x}{\partial a} + \eta_0\frac{\partial x}{\partial b} + \zeta_0\frac{\partial x}{\partial c}$$

permet d'établir le théorème suivant :

Soit T_0 un ensemble ponctuel mesurable [3] en volume, d'étendue non nulle, contenu dans une sphère de diamètre D. Si les fonctions ξ_0, η_0, ζ_0 sont mesurables sur T_0, nulles en dehors de T_0, inférieures à un nombre B en valeur absolue, il existe trois fonctions x, y, z réduites, pour $t = t_0$, à $x = a$, $y = b$, $z = c$, vérifiant (1), (2), (3) et donnant lieu à des inégalités (L_0/M) de Lipschitz, c'est-à-dire

$$|x(a_2, b_2, c_2, t) - a_2 - x(a_1, b_1, c_1, t) + a_1| < M\, d_{12},$$

sur un intervalle (t_0, t_1) qui dépend seulement de B, D, M.

Les dérivées $\partial x/\partial a$, ... existent presque partout et sont mesurables sur T_0, ainsi que ξ, η, ζ. J'en déduis que u, v, w, définis par (3), vérifient des (L_0/AM), A dépendant seulement de B, D, M. Considérant le champ E_t constitué par l'espace fonctionnel dont un point P_t correspond à trois fonctions x, y, z, de a, b, c, t, vérifiant des (L_0/M) et des $[L_0/A(t - t_0)]$, pour t donné sur l'intervalle (t_0, t_1) avec $t_1 = t_0 + (M/A)$, j'appelle distance $\|P_t^1 P_t^2\|$ la borne inférieure des nombres N pour lesquels les différences $x_1 - x_2$, $y_1 - y_2$, $z_1 - z_2$ vérifient des (L_0/N). Par définition,

---

[1] *Math. Zeitschrift*, 23, 1925, p. 89-154 et H. Villat, *Leçons sur la théorie des tourbillons*, Paris, 1930, chap. X à XIII.

[2] *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 593.

[3] Cf. H. Lebesgue, *Leçons sur l'intégration et la recherche des fonctions primitives*, Chap. VI.

τ_h fera passer de P_t, caractérisé par $x(a, b, c, t)$, au point $P' = \tau_h P$ qui correspond à

$$x'(a, b, c, t+h) = x(a, b, c, t) + hu(a, b, c, t), \ldots,$$

avec u, v, w, définis par (2). Appelant ω_h la famille de transformations $x(a, b, c, t+h) = x(a, b, c, t)$, je prends comme classe Φ l'ensemble des trajectoires $\{P(t)\}$ pour lesquelles $\|\tau_h P_t, \omega_h P_t\|$ tend vers zéro avec h, et je démontre que le problème initial équivaut à la recherche de l'intégrale de classe Φ de τ_h, issue du point P_{t_0} auquel se réduit E_{t_0}. La réalisation des hypothèses indiquées dans ma Note précédente justifie alors l'énoncé ci-dessus.

Pour que le système (1), (2), (3) caractérise le mouvement d'un fluide parfait incompressible illimité, j'établis la suffisance des conditions suivantes :

La pression et l'accélération du fluide sont des fonctions continues du point considéré. Le champ des forces extérieures est continu et dérive d'un potentiel. La vitesse est nulle à l'infini et ses composantes vérifient des inégalités de Lipschitz. Le tourbillon est nul en dehors d'un ensemble ponctuel T mesurable et tout entier à distance finie.

Si ces hypothèses sont vérifiées en t_0, il existe un mouvement unique assurant leur conservation. C'est celui que définit la méthode des approximations successives, dans le cas plus spécial étudié par M. H. Villat, lorsque les composantes de la vitesse sont soumises à des conditions de Hölder du second ordre.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la vitesse de formation du cinnamate d'ammonium.* Note de Mme **Dora Markowska**.

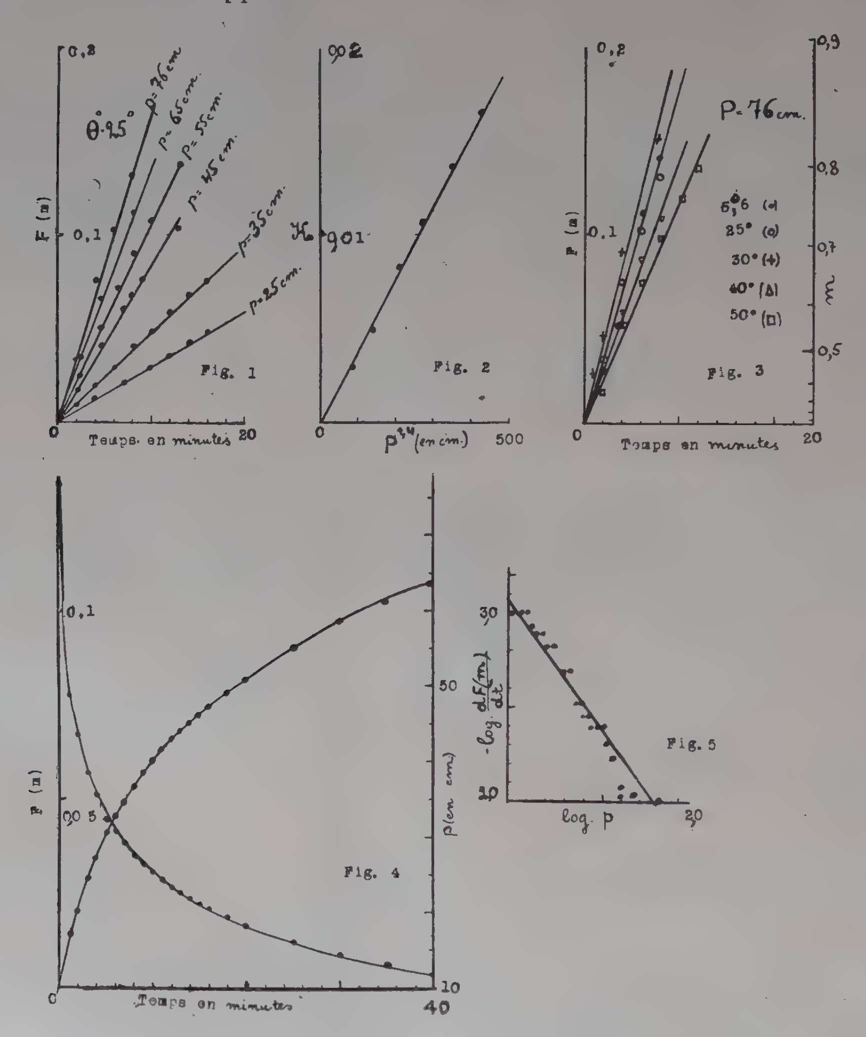
L'évolution du système acide cinnamique-ammoniac étend à un cas nouveau mes précédentes recherches [1] [2] sur la cinétique de la neutralisation d'acides ou bases faibles, solides par un réactif gazeux. Pour suivre la formation du cinnamate, j'ai employé l'acide cinnamique Poulenc pur, fondu, pulvérisé et tamisé très soigneusement entre deux tamis nos 150-240. Les grains obtenus avaient une grosseur comprise entre 15 et 65 μ avec une fréquence très prononcée au voisinage de 40-45 μ.

---

[1] *Comptes rendus,* 208, 1939, p. 1648; *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 6, 1939, p. 1522 et 1541.

[2] *Comptes rendus,* 208, 1939, p. 1727; 209, 1939, p. 879.

Le gaz ammoniac était désséché sur une colonne de potasse avant son introduction dans l'appareil.



L'équation de M. Valensi ([3]), qui représente l'évolution d'échantillons pulvérisés, s'écrit, dans le cas du cinnamate d'ammonium,

$$F(m) = 7,289 - (1 - m)^{\frac{2}{3}} - 6,289(1 + 0,159m)^{\frac{2}{3}} = \mathcal{K}\frac{t}{e_0^2}$$

(m taux d'évolution; e_0 épaisseur des grains; t-temps $\mathcal{K}$ constante).

([3]) *Comptes rendus*, 202, 1938, p. 309 et 414; *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 4, 1937, p. 668.

La densité du cinnamate a été trouvée par la méthode de suspension dans des mélanges de tétrachlorure de carbone et de xylène; elle est égale à

$$D^4_{20} = 1,2006.$$

La figure 3 représente en coordonnées $[t, F(m)]$ une série d'isothermes effectivement rectilignes. Le coefficient de température est faible. La vitesse de réaction ne changeant pas depuis 5°,6 jusqu'à 25°, passe par un maximum vers 30° et diminue quand on continue à élever la température. L'analogie avec le système acide benzoïque-ammoniac [1] est à remarquer.

La figure 1 exprime une série d'isobares relatives à 25°; la figure 4, une expérience isochore, représentée par les variations chronométriques de $F(m)$ d'une part, et la pression d'autre part. Les figures 2 et 5 s'en déduisent respectivement. Le coefficient $\mathcal{K}$ apparaît ainsi proportionnel à la puissance 1,4 de la pression d'ammoniac.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la variation, à température constante et en fonction de la concentration, de la chaleur différentielle de dissolution de quelques corps organiques normaux dans leurs solutions aqueuses étendues.* Note de M. **Jean Perreu.**

I. *Introduction.* — Soit une solution aqueuse, étendue et homogène, d'un corps organique normal A, de masse moléculaire m_A, renfermant p_A grammes de corps dissous dans 100g d'eau; la concentration moléculaire c_A de la solution est égale à $p_A \times 18/m_A \times 100$. Désignons par q_{c_A} la chaleur moléculaire différentielle de dissolution du corps A dans la solution de concentration c_A, à T°; q_{c_A} est fonction de T et de c_A. En solution diluée et à température constante, j'ai observé que q_{c_A} varie proportionnellement à la concentration c_A. Si Δq_{c_A} représente, en calories-grammes, la variation de la chaleur différentielle de dissolution quand la concentration croît de 0 à c_A, on a la relation approchée

$$\frac{\Delta q_{c_A}}{m_A} = \frac{k p_A \times 18}{m_A \times 100}. \qquad (1)$$

En posant $\Delta q_{c_A}/m_A = \delta q_{c_A}$, et $K = 18\,k$, il vient

$$\delta q_{c_A} = \frac{K \times p_A}{m_A \times 100}. \qquad (2)$$

Dans cette égalité le premier membre représente la variation spécifique de la chaleur différentielle de dissolution du corps A; le coefficient K, à T°, est une constante qui caractérise le solvant employé.

II. *Substances étudiées.* — J'ai mesuré, au calorimètre de Berthelot, vers 12°C., les chaleurs de dissolution différentielles de quelques corps organiques, dans leurs solutions aqueuses étendues. La variation de température observée est lue à la loupe, sur un thermomètre au 1/100e de degré, ce qui permet d'évaluer le 1/1000e de degré. La variation de concentration des solutions, au cours d'une mesure, est généralement inférieure à 1 %; les chaleurs trouvées sont rapportées à la concentration moyenne dans chaque expérience. Voici quelques résultats obtenus :

Corps étudiés.	m_A.	p %.	q cal-g.	p %.	q cal-g.	p %.	q cal-g.	p %.	q cal-g.	K (au voisinage de l'origine).
Urée	60	0; 0,4	-3620	5; 5,3	3530	10; 10,3	-3440	15; 15,2	-3370	1840
Acétamide	59	0; 0,5	2060	5; 5,45	2150	10; 10,3	-2240	15; 15,1	-2320	1820
Mannite	182	0; 0,07	-4835	5; 5,3	-4920	10; 10,4	-5020			1850
Glucose	180	0; 0,4	-2340	5; 5,25	-2250	10; 10,3	-2160			1850
Saccharose	342	0; 0,45	− 840	5; 5,30	− 930	10; 10,25	-1010			1840
Glycol	62	0; 0,6	1670	5; 5,5	1580	10; 10,5	1480			1840
Glycérine	92	0; 0,3	1220	6,2; 6,8	1100			15; 15,2	960	1850

Les deux valeurs p % données dans chaque mesure représentent la concentration initiale et la concentration moyenne de la solution étudiée.

III. *Conclusions.* — Ces résultats montrent qu'au voisinage de l'origine des concentrations, c'est-à-dire en milieu dilué, le coefficient K est sensiblement égal à la constante cryoscopique de l'eau. D'autre part, les variations spécifiques des chaleurs différentielles de dissolution correspondant à un même changement de concentration moléculaire, sont les mêmes en valeur absolue, pour les substances normales, c'est-à-dire pour les corps qui ne subissent ni condensation, ni décomposition.

Enfin une même variation de la concentration p %, de leurs solutions aqueuses, entraîne, pour différents corps normaux A, B, C, des Δq moléculaires égaux en valeur absolue.

IV. *Remarque.* — L'expérience montre en outre que, si deux corps normaux A et B sont sans action chimique mutuelle, on peut, pour déterminer la variation de la chaleur de dissolution moléculaire du corps A dans l'eau et dans la solution aqueuse de ce corps à p %, remplacer le corps à dissoudre A par le corps B. Le Δq moléculaire observé est le même, au

signe près, dans les deux cas

$$\Delta q_{c_A} = \Delta q_{c_B} = \frac{K p_A}{100}.$$

C'est ainsi que les chaleurs de dissolution moléculaires du glycol dans l'eau et dans les mélanges glycérine-eau, de concentrations initiales 7,9 % et 10 %, sont respectivement égales à 1670, 1530 et 1480^{cal}. Celles de l'acétamide dans l'eau et dans la solution glycérine-eau à 10 % sont égales à — 2060 et — 2240^{cal}; dans la solution urée-eau à 10 % on trouve — 1880^{cal}; dans une solution aqueuse de glycol à 10 %, l'effet thermique observé est de — 2250^{cal}.

Les chaleurs de dissolution trouvées, pour l'urée, dans l'eau et dans les solutions acétamide-eau, à 10 % et 15 %, sont respectivement égales à — 3620, — 3440 et — 3370^{cal}.

Les Δq moléculaires observés dans l'eau et dans le mélange (A-eau) à p % sont donc les mêmes, en valeur absolue, pour les corps normaux étudiés.

V. *Application.* — Il résulte de cette étude que l'on peut déterminer la masse moléculaire des corps normaux solubles dans l'eau, à partir de leurs chaleurs différentielles de dissolution en solution aqueuse étendue. Il suffit d'effectuer deux mesures de chaleur de dissolution : l'une dans le solvant pur, l'autre en solution diluée, et de calculer la variation spécifique, δq_{c_A}, correspondante. La relation (2) donne

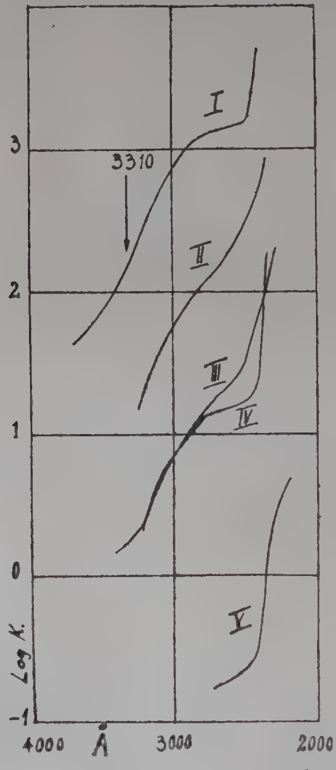
$$m_A = \frac{k p_A}{\delta q_{c_A} \times 100}.$$

D'après la remarque précédente, la précision des mesures peut être améliorée en substituant au corps A à dissoudre dans les liquides étudiés, un autre corps B de masse moléculaire connue, lorsque B est plus soluble que A et présente une chaleur de dissolution plus grande, en valeur absolue, que ce dernier.

On obtient enfin de meilleurs résultats, ainsi que je le montrerai prochainement, en remplaçant l'eau par des solvants organiques, dont le coefficient K est plus élevé.

SPECTROSCOPIE. — *Sur le spectre ultraviolet des paraffines et des vaselines.* Note de MM. **Edmond Vellinger** et **Bernard Thomas**, présentée par M. Jean Perrin.

On sait que les hydrocarbures paraffiniques, quels que soient les poids moléculaires, ne présentent pas de spectres caractéristiques dans la région ultraviolette allant du visible à 2000 Å environ. Les hydrocarbures



Courbe I. — Résidu solide obtenu par distillation d'une vaseline dans le vide cathodique. Poids moléculaire, 753; point de fusion moyen, 59°.
Courbe II. — Fraction n° 3, solide, obtenue par distillation d'une vaseline dans le vide cathodique. Poids moléculaire, 432; point de fusion, 56°, 6.
Courbe III. — Huile extraite d'une vaseline au trichloréthylène et distillée dans le vide cathodique. (Fraction n° 3.)
Courbe IV. — Paraffine cristallisée.
Courbe V. — Huile pensylvanienne raffinée à l'oléum.

cycliques saturés ne paraissent pas se distinguer beaucoup des hydrocarbures aliphatiques correspondants. C'est ainsi que la courbe d'absorption

du cyclohexane dans la région de Schumann se confond à peu près avec celle de l'hexane normal. Or les paraffines cristallisées extraites du pétrole présentent une absorption 100 fois plus forte (courbe IV) qu'une huile paraffinique dont tous les noyaux aromatiques ont été éliminés par un traitement à l'oléum (courbe V). On peut donc affirmer que les cristaux de paraffine ne se composent pas exclusivement d'hydrocarbures paraffiniques mais renferment aussi un constituant plus absorbant, probablement des noyaux aromatiques assez fortement substitués pour que les bandes caractéristiques n'apparaissent pas (sauf la bande diffuse située à 2600 Å environ, commune à toutes les huiles minérales) (1).

Il n'est pas encore possible de dire s'il s'agit d'une seule espèce de molécules ou de plusieurs formant une solution solide.

Ces observations sont à rapprocher de celles de N. Yanaquis (2) qui dans une étude sur la constitution des paraffines conclut à la présence de carbures saturés à noyaux.

Les vaselines distillées dans le vide cathodique donnent des fractions très absorbantes. Le résidu solide (courbe I) présente une absorption très élevée du même ordre de grandeur que les huiles minérales. L'absorption de la fraction 3 (courbe II), solide à la température ordinaire, est moins forte que celle du résidu.

On peut extraire de la vaseline, avec du trichloréthylène, une partie huileuse qui, soumise à la distillation dans le vide cathodique, donne des fractions dont l'absorption est relativement faible (courbe III). La fraction solide est donc moins paraffinique que la fraction liquide.

On peut conclure que les paraffines cristallisées et les vaselines renferment une proportion non négligeable d'hydrocarbures absorbants dans l'ultraviolet du quartz, probablement de constitution aromatique plus ou moins fortement substituée.

PHYSICOCHIMIE. — *Sur le spectre Raman de quelques métatungstates à l'état cristallin et en solution aqueuse.* Note de Mlle **Marie Théodoresco**, présentée par M. Charles Fabry.

Poursuivant nos études sur les tungstates, nous avons pris le spectre Raman des métatungstates suivants :

---

(1) Voir notre précédente Note, *Comptes rendus*, **209**, 1939, p. 882.

(2) *Ann. Off. Nat. Comb.*, 1934, p. 295 et 1938, p. 1083.

Métatungstate de sodium, auquel on attribue généralement la formule dualistique $4WO^3$, Na^2O, $10H^2O$. Nous avons préparé ce corps d'après Copaux [1] à partir de l'*hydrate jaune* WO^3, H^2O et du *tungstate neutre de sodium*. L'hydrate tungstique a été également préparé par nous d'après Copaux [1], en traitant dû tungstate neutre de sodium par du chlorure de calcium. Après lavages répétés, le tungstate de calcium a été attaqué à l'ébullition par l'acide chlorhydrique concentré.

a. Spectre Raman des solutions aqueuses de métatungstate de sodium. — Non seulement nous constatons un triplet, mais encore deux des raies les plus fortes du triplet se dédoublent pour donner chacune un doublet : 972 — 960 cm^{-1}, 941 cm^{-1}, 897 — 887 cm^{-1}. L'ensemble forme comme un paquet de raies isolé du reste du spectre qui nous a permis de repérer encore des raies larges et floues. Nous donnons à ces dernières une valeur moyenne, puisque le pointage précis n'est pas possible, 415 cm^{-1} environ, 324 cm^{-1} environ, 211 cm^{-1} environ.

b. Spectre Raman des cristaux de métatungstate de sodium. — Un quadruplet dont une des raies les plus intenses se dédouble de façon très nette (le dédoublement de l'autre raie intense n'est pas clair) : 972 cm^{-1}, 945 cm^{-1}, 916 cm^{-1}, 882-867 cm^{-1}. En dehors de ce paquet de raies, nous constatons comme pour les solutions les raies larges et floues, assez noyées dans le fond continu : 426 cm^{-1} environ, 324 cm^{-1} environ, 232 cm^{-1} environ.

Métatungstate de baryum, $4WO^3$, BaO, nH^2O. — Ce sel étant très peu soluble, nous n'avons pas pris le spectre Raman des solutions. Les cristaux ont été obtenus au laboratoire par Mlle Cordier, qui donnera la préparation dans une autre publication. Quoique moins net à cause de la diffusion intense de ces cristaux, le spectre Raman est analogue à celui du métatungstate de sodium ; un paquet de raies isolé : 979 cm^{-1} environ, 941 cm^{-1} environ, 901 cm^{-1} environ, 878 cm^{-1} environ. Le fond continu ne nous permet pas de faire un pointage précis. Vers les fréquences Raman décroissantes, nous constatons comme pour le métatungstate de sodium les raies larges et floues dont nous donnons une valeur moyenne : 431 cm^{-1} environ, 329 cm^{-1} environ, 232 cm^{-1} environ.

Conclusion. — Les métatungstates sont donc des corps bien définis, puisqu'ils ont un spectre Raman caractéristique. Ce spectre est différent

---

(1) *Annales de Chim. phys.*, 8 série, 17, 1909, p. 217.

de celui des tungstates neutres déjà publié par nous [2]. Une fois de plus, le rôle de l'eau dans la configuration moléculaire est évident, mais non pas aussi net que dans notre exemple des molybdates neutres de sodium et de potassium [3]. Nos métatungstates sont fortement hydratés à l'état cristallin et la solution du métatungstate de sodium, le seul que nous ayons pu étudier dans cet état, a un spectre Raman analogue dans sa disposition à celui de l'état cristallin; il comprend quelques modifications dans le détail seulement. Il serait intéressant de chercher des métatungstates cristallisés contenant moins de molécules d'eau. C'est ce que nous nous proposons de faire.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques ferritartrates*. Note de Mme **Éliane Poulenc-Ferrand**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les travaux de Franke [1] et de Pariselle et Delsal [2] ont montré l'existence de l'acide ferritartrique et de ses sels en solution. Cependant, malgré ces travaux et ceux de Paira [3], Pickering [4] et d'autres auteurs plus anciens, nos connaissances sur les ferritartrates, en particulier à l'état solide, sont encore incomplètes.

Nous avons repris l'étude de la précipitation de solutions de chlorure ferrique et d'acide tartrique par les carbonates alcalins et donnons ci-après les résultats de deux premières séries d'essais.

Préparation et purification des précipités. — Nous avons mélangé les solutions titrées de chlorure ferrique et d'acide tartrique et ajouté goutte à goutte la solution de carbonate alcalin. Les précipités sont séparés par filtration de leur eau mère lorsque tout dégagement de gaz carbonique a cessé. On lave à l'eau ceux d'entre eux qui y sont insolubles; les autres sont repris deux fois par l'alcool à 60°; on essore les uns et les autres sous vide et l'on sèche à l'alcool à 95° et à l'abri de la lumière.

(I) 10^{cm^3} Cl^3Fe; 10^{cm^3} TH^2; x^{cm^3} CO^3M^2;
$TH^2 = C^4H^6O^6$ d.; $M = K$ ou Na; $t = 18\text{-}25°$.

---

(2) *Comptes rendus*, **210**, 1940, p. 175.
(3) T. Darmois et Mlle M. Théodoresco, *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 1308.

(1) *Ann. der Chem.*, **486**, 1931, p. 242-284.
(2) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 83.
(3) *Ber. d. chem. Ges.*, **47**, 1914, p. 1773-1776.
(4) *J. Chem. Soc.*, **103**, 1913, p. 1354.

A. *Solutions* M/1. — *a.* $x < 10$, pas de précipité; *b.* $10 \leqq x \leqq 20$, précipité ocre insoluble dans l'eau; *c.* $25 \leqq x \leqq 35$, dissolution partielle du précipité ocre; *d.* $x = 35$, dissolution complète du précipité ocre, puis dépôt cristallin rouge brique; *e.* $x > 35$, pas de précipité.

Analyses b. — M = Na.

x.	C %.	Fe %.	Na %.	C/Fe.	
10.....	15,82	24,45	Néant.	3,02	Perte à l'étuve : 18 % environ.
15.....	15,57	24,12	–	3,00	
20.....	15,41	24,06	–	3,00	Résultats analogues avec M = K.

La valeur C/Fe = 3 indique que l'acide tartrique et le fer sont dans le rapport 3/4. De plus, une molécule d'eau par atome de fer ne part pas à l'étuve ou sur l'acide sulfurique. Nous considérons donc le composé ocre comme un acide de formule $[Fe^4T^3(OH)^4]H^4$, $10H^2O$, dans lequel les atomes d'hydrogène des oxhydryles joueraient un rôle acide et le fer serait tétracoordiné.

En effet la partie non dissoute de (*c*) et le dépôt cristallin obtenu dans (*d*) sont constitués respectivement par les différents sels acides et par le sel neutre de $[Fe^4T^3(OH^4]H^4$ et du métal alcalin employé.

C'est ainsi que nous avons pu préparer

1° $[Fe^4T^3(OH)^4]Na^2H^2$; 2° $[Fe^4T^3(OH)^4]K^2H^2$; 3° $[Fe^4T^3(OH)^4]Na^3H$; 4° $[Fe^4T^3(OH)^4]K^3H$; 5° $[Fe^4T^3(OH^4)Na^4$; 6° $[Fe^4T^3(OH)^4]K^4$.

Propriétés de l'acide ferri-aquo-tartrique et de ses sels. — Tous sont insolubles dans l'alcool et l'éther, solubles dans les acides minéraux et l'acide tartrique. La solubilité dans l'eau croît de l'acide (insoluble) au sel neutre (très soluble), les sels de potassium étant respectivement moins solubles que les sels de solution. La sensibilité à la chaleur et à la lumière varie en sens inverse : $[Fe^4T^3(OH)^4]H^4$ est décomposé si la température dépasse 58°, $[Fe^4T^3(OH)^4]Na^4$ si elle dépasse 90°. A la lumière diffuse les composés prennent une teinte vert sale qui, en plein soleil, vire rapidement à l'orangé.

Propriétés complexes. — Le fer est dissimulé à ses réactifs habituels, sauf à $S(NH^4)^2$.

Stabilité. — A la température ambiante et à l'abri de la lumière les composés se maintiennent intacts; dans leur eau mère, seuls l'acide et le sel neutre sont stables. Tous sont très sensibles aux traces d'eau qu'ils retiennent et doivent être énergiquement essorés.

Cristallisation. — Les deux sels neutres, qui seuls sont cristallisés, se présentent sous forme de fines aiguilles rouge brique atteignant plusieurs millimètres de longueur. A notre connaissance on n'avait obtenu jusqu'ici pour ce genre de composés que des précipités microcristallins.

B. *Solutions* M/10. — Au cours de ces essais nous avons retrouvé l'acide ferri-aquo-tartrique et sans doute le sel neutre de potassium, mais ce dernier s'est formé en quantité insuffisante pour pouvoir être analysé.

II. Dans une deuxième série d'expériences, c'est l'acide tartrique qu'on a fait varier, au lieu que ce soit le carbonate alcalin :

$10^{cm^3}\ Cl^3Fe\ M/1$; $x^{cm^3}\ TH^2\ M/1$; $10^{cm^3}\ CO^3K^2\ M/1$; $t = 18^o\text{-}25^o$.

a. $x < 6$, précipités colloïdaux ocre verdâtre ;
b. $6 \leq x \leq 10$, précipitation de $[Fe^4T^3(OH)^4]H^4$;
c. $x > 10$, pas de précipité.

Les précipités obtenus pour (*a*) se décomposent en séchant.

En résumé, lorsque nous avons mis en présence, en solution M/1 ou M/10, une molécule de sel ferrique et 0,6 à 1 molécule d'acide tartrique, la neutralisation de l'acide minéral libéré nous a donné :

1° Un acide $[Fe^4T^3(OH)^4]H^4$, nH^2O (pH < 3 à la fin de la précipitation);

2° Les sels à 2, 3, 4 atomes de potassium ou de sodium de cet acide ($3 \leq pH \leq 8$ à la fin de la précipitation).

Les mesures optiques faites sur des mélanges sel ferrique + acide tartrique par Franke [1] et Pariselle et Delsal [2] indiquent qu'en solution il se forme l'acide ferritartrique (FeT)H. Cependant, lorsqu'on neutralise le mélange afin d'obtenir un précipité, il doit y avoir une hydrolyse, car nous n'avons jamais obtenu (dans les solutions ou $Fe/TH^2 \geq 1$) que les composés précédemment décrits.

Il semble qu'un acide ocre précipité par Franke précisément dans ces conditions soit identique à l'acide ferriaquotartrique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle série de dérivés alcoylés des* as-*sulfoxytriazines*. Note de M. **Eugène Cattelain**, présentée par M. Marcel Delépine.

Comme l'ont montré J. Bougault et L. Daniel [1], les thiosemicarbazones des acides α-cétoniques fournissent, par déshydratation, des *as*-sulfoxytriazines, dont on admet la numérotation conventionnelle suivante :

```
N—NH—CS—NH²                   N      NH
||             —H²O         //1______2\
R—C—COOH       ——→    R—C<6          3>CS
                            \5______4/
                            CO      NH
```

Bien que se comportant comme des monoacides en présence de la phénolphtaléine, ces composés donnent des dérivés mono- et dialcoylés.

Nous avons établi (²) que le composé obtenu en éthérifiant une *as*-sulfoxytriazine par un halogénure d'alcoyle est un S-éther, le soufre réagissant sous sa forme thiolique :

$$R-C\begin{matrix}\text{—NH—}\\ \text{CO — N}\end{matrix}C-SH \xrightarrow{R_1X} R-C\begin{matrix}\text{N — N}\\ \text{CO — N}\end{matrix}C-SR_1$$

L'objet de cette Note est de décrire le mode d'obtention et les propriétés d'une nouvelle série de dérivés substitués à l'azote, le radical alcoylé étant fixé sur l'atome d'azote en position 2.

Les 2-alcoylthiosemicarbazides, dont nous avons décrit (³) le mode de préparation, se combinent avec l'acide phénylpyruvique en donnant des 2-alcoylthiosemicarbazones :

$$C^6H^5-CH^2-CO-COOH + S{<}\begin{matrix}NH^2\\ N(R)-NH^2\end{matrix} \rightarrow C^6H^5-CH^2-C(=N-N(R)-CS-NH^2)-COOH + H^2O$$

Or ces composés, par déshydratation, se cyclisent en fournissant une sulfoxytriazine substituée à l'azote :

$$C^5H^5-CH^2-C(=N-N(R)-CS-NH^2)-COOH \xrightarrow{-H^2O} C^6H^5-CH^2-C\begin{matrix}\text{N — N(R)}\\ \text{CO — NH}\end{matrix}CS$$

Cette cyclisation s'effectue aisément sous l'action des alcalis dilués. Alors que la transformation en benzylsulfoxytriazine nécessite un contact prolongé ou une ébullition de plusieurs heures avec un excès de lessive alcaline diluée, la cyclisation des 2-alcoylthiosemicarbazones de l'acide phénylpyruvique est très rapide à froid et peut s'accomplir sans excès d'alcali.

La 2-alcoylthiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique est délayée

---

(²) E. Cattelain, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1656 et 1912.

(³) E. Cattelain, *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 799.

dans une petite quantité d'eau et le mélange additionné, en présence de phénolphtaléine, de soude diluée, jusqu'à dissolution; le dérivé N-substitué précipite immédiatement par addition d'acide acétique dilué.

Le précipité obtenu est constitué, non par la 2-alcoylthiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique régénérée, mais par le composé cyclique correspondant (détermination du poids moléculaire par acidimétrie et points de fusion différents), le groupe alcoylé étant donc situé en position 2.

Propriétés. — Les 2-alcoylthiosemicarbazones de l'acide phénylpyruvique sont très solubles dans l'alcool éthylique, l'acétone, l'éther, insolubles dans l'eau à froid, solubles à chaud. Elles décomposent les carbonates et les bicarbonates alcalins.

Les dérivés N-substitués en 2 de la benzylsulfoxytriazine sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool fort, peu solubles à froid dans l'alcool à 70°, très solubles à chaud dans le même solvant, ce qui permet leur purification. Ils sont solubles dans les alcalis dilués et reprécipitent sous l'action d'un courant de gaz carbonique, ce qui démontre qu'ils sont très faiblement acides (atome d'hydrogène relié à l'atome d'azote situé en position 4), suffisamment toutefois pour permettre un titrage en présence de phénolphtaléine.

COMPOSÉS NOUVEAUX OBTENUS. — 1° *2-alcoylthiosemicarbazones de l'acide phénylpyruvique :*

2-méthyl, F. vers 250° (se sublime dès 230-240°) en se décomposant. Poids mol. (par acidimétrie), calculé 251; trouvé 249.

2-benzyl, F. 174°. Poids mol. (par acidimétrie), calculé 327; trouvé 327.

2° *Dérivés N-alcoylés en 2 de la benzylsulfoxytriazine :*

Dérivé méthylique, F. 153°,5. Poids mol. (par acidimétrie), calculé 233; trouvé 232.

Dérivé benzylique, F. 123°. Poids mol. (par acidimétrie), calculé 309; trouvé 309.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques méthodes générales de préparation des β et α-alcoyl-phénylhydrazines.* Note de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Marcel Delépine.

A. *Préparation des β-alcoyl-phénylhydrazines.* — J'ai établi que l'on pouvait obtenir des β-alcoyl-phénylhydrazines en traitant les phénylhydrazones des aldéhydes par des magnésiens RMgX ([1]). Poursuivant l'étude des alcoylphénylhydrazines, j'ai constaté depuis que ces substances peuvent

([1]) *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 1289; **204**, 1937, p. 1262.

s'obtenir aussi très simplement et avec de bons rendements en faisant réagir, en milieu xylénique et de 140° à 150°, un sel d'alcoyle (halogénure, sulfate, arylsulfonate, etc.) sur la α.β-diformylphénylhydrazine sodée [C^6H^5.N(COH).N(COH)Na](I), et hydrolysant par ClH concentré à froid la α.β-diformyl-β-alcoyl-phénylhydrazine [C^6H^5.N(COH).N(COH).R] formée. Le dérivé sodé (I), qui se prépare facilement au moyen de NH^2Na en milieu éthéré, benzénique ou xylénique, se présente sous forme d'une poudre insoluble dans ces solvants et hygroscopique.

J'ai ainsi préparé les β-alcoyl-phénylhydrazines suivantes : 1° β-méthyl-phénylhydrazine; 2° β-éthyl-phénylhydrazine; 3° β-benzyl-phénylhydrazine; 4° β-(1-phényl-propyl)-phénylhrazine

$$[C^6H^5.(C^2H^5)CH.NH.NH.C^6H^5].$$

Remarque I. — Au cours de ces recherches, j'ai constaté que :

1° si l'on remplace l'α.β-diformyl-phénylhydrazine par d'autres α.β-diacidyl-phénylhydrazines (diacétyl-, dibenzoyl-, succinyl-phénylhydrazines, etc.), il n'y a aucun avantage, ni au point de vue des rendements, ni au point de vue de la simplicité;

2° si l'on utilise, au lieu de l'α.β-diformyl-phénylhydrazine des β-acidyl-phénylhydrazines (β-formyl-, β-benzoyl-, β-aryl-sulfonyl-phénylhydrazines, etc.), on obtient, en général, un mélange de β-alcoyl- et α-alcoyl-phénylhydrazines, les proportions respectives de ces alcoyl-phénylhydrazines β et α dépendant des conditions expérimentales;

3° au lieu des sels de Na des phénylhydrazines acidylées précédentes, on peut utiliser les complexes du type C^6H^5.N(COH).N(CHO).MgX (III) provenant de l'action, en milieu éthéré, de CH^3.Mg.I ou C^2H^5.Mg.Br sur les phénylhydrazines acidylées (2).

Remarque II. — Les alcoyl-phénylhydrazines du type R.CH^2.NH.NH.C^6H^5 (IV) préparées par la méthode précédente [ainsi qu'à partir de la méthylène-phénylhydrazine (3)] peuvent être employées pour l'obtention des aldéhydes R.CHO, du fait que ces alcoyl-phénylhydrazines (IV) s'oxydent facilement en phénylhydrazones des aldéhydes. J'ai obtenu ainsi le benzaldéhyde, les toluylaldéhydes (*o*-, *m*-, *p*-) et les anisaldéhydes (*o*- et *p*-), préparations qui peuvent être schématisées comme suit :

$$CH^2{=}N.NH.C^6H^5 \xrightarrow{Ar.MgX} Ar.CH^2.NH.NH.C^6H^5$$
$$\xrightarrow{O} ArCH{=}N.NH.C^6H^5 \xrightarrow{H^2O} Ar.CHO.$$

B. *Préparation des α-alcoyl-phénylhydrazines.* — Pour l'obtention de ces substances à partir de la phénylhydrazine, on ne signale, à ma connais-

(2) *Comptes rendus*, **207**, 1938, p. 207.

(3) *Comptes rendus*, **204**, 1937, p. 1262.

sance, que le procédé de Michaelis ([4]); cette méthode conduit à la formation d'un mélange d'α-alcoyl-phénylhydrazines, d'alcoyl-anilines et d'aniline, du fait que la préparation de la phénylhydrazine sodée au moyen de Na, peu commode d'ailleurs, est accompagnée d'une réduction de la phénylhydrazine en aniline et NH^3.

J'ai pu éviter tous les inconvénients du procédé précédent en ajoutant à la phénylhydrazine sodée (1^{mol}), obtenue par introduction lente de la phénylhydrazine (1^{mol}) dans une suspension de NH^2Na (1^{mol}) dans le benzène (ou l'éther), 1^{mol} d'un dérivé alcoylé (iodure, bromure, sulfate, etc.), et en chauffant pendant quelque temps (2 à 5 heures) ([5]).

J'ai préparé ainsi avec d'excellents rendements les α-alcoyl-phénylhydrazines suivantes : 1° α-méthyl-phénylhydrazine; 2° α-éthyl-phénylhydrazine; 3° α-isopropyl-phénylhydrazine; 4° α-benzyl-phénylhydrazine.

En résumé, j'ai montré que l'utilisation de NH^2Na comme agent de sodation permet d'obtenir commodément des dérivés (alcoylés, acidylés) de la phénylhydrazine ([6]).

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations cytologiques sur* Spirulina versicolor *Cohn*. Note ([1]) de Mlle **Berthe Delaporte**, transmise par M. Alexandre Guilliermond.

Spirulina versicolor s'est développée abondamment sur des Algues rouges conservées dans un bocal rempli d'eau de mer depuis trois mois au Laboratoire. Elle forme des sortes de membranes d'un rose violacé ou d'un vert grisâtre composées presque uniquement de ces curieuses Cyanophycées en forme de ressort à boudin serré. On observe toujours quelques trichomes verts parmi les roses ou roses parmi les verts. En avançant, les trichomes tournent sur eux-mêmes, suivant leur axe, dans le sens inverse de celui des aiguilles d'une montre, et quelquefois décrivent une hélice à tours très lâches.

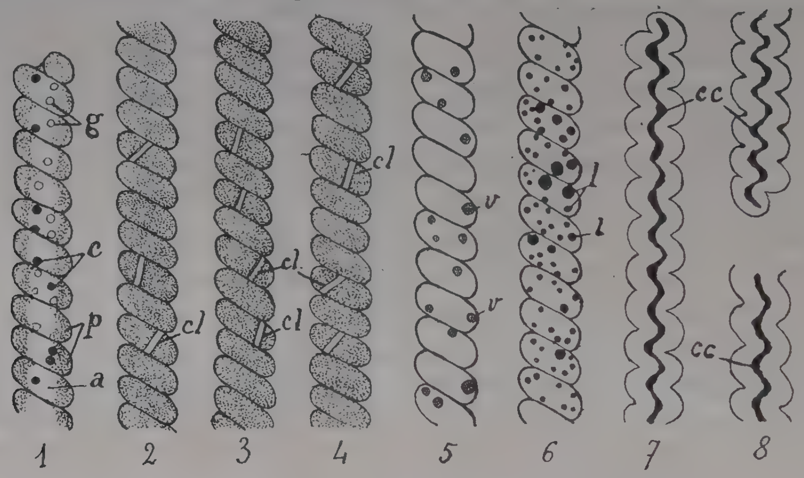
([4]) *Liebig's Ann.*, 252, 1889, p. 266.

([5]) Pour obtenir les rendements indiqués dans la préparation des β- et α-alcoyl-phénylhydrazines, il est nécessaire d'utiliser une agitation mécanique énergique au cours de la réaction.

([6]) *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1911; 209, 1939, p. 994.

([1]) Séance du 12 février 1940.

Le pigment est localisé dans la région périphérique, donnant l'aspect d'un feston coloré (*p*, *fig.* 1), tandis que l'axe central (*a*) paraît incolore. On voit presque toujours de petites inclusions d'un rouge orangé vif situées à la limite entre ces deux régions (*c*) et des granules assez réfringents (*g*).



Spirulina versicolor. — Grossissement, environ 2250 fois.

Cette espèce appartient à la section des *Euspirulina*, caractérisée par l'absence de cloisons transversales visibles sur le vivant.

Nous ne pensons pas qu'une Euspiruline ait jamais fait l'objet d'une étude cytologique : seule la question de l'existence de membranes transversales a préoccupé les algologues. La plupart de ceux-ci ont observé la présence de membranes transversales après avoir effectué divers traitements et colorations et en ont vu souvent de 1 à 4 par tour de spire.

En colorant les trichomes par une solution concentrée de bleu de méthylène (5 %) dans l'eau de mer additionnée de potasse, nous avons décelé, dans certains trichomes, la présence de cloisons non colorées (*cl*) espacées de 2, 3 ou 4 tours d'hélice, ou davantage, et irrégulièrement placées ainsi que le montrent les figures 2 à 4.

Les plus petits fragments de trichomes isolés observés dans les préparations microscopiques ont 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 tours d'hélice : les cellules n'ont donc pas toutes une longueur exacte de 2 spires, bien qu'on observe fréquemment, à la suite d'un traumatisme très localisé, une altération de 2 spires seulement.

Les colorations vitales montrent la présence de vacuoles, situées à la périphérie des filaments et contenant de la métachromatine condensée (*v*, *fig.* 5, coloration par le bleu de crésyle). Les solutions alcoliques de Soudan III ou de noir Soudan colorent de nombreuses petites sphérules

lipidiques (*l*, *fig.* 6). Nous avons observé aussi la présence de glycogène colorable en acajou par l'iode en solution dans l'iodure de potassium dans quelques trichomes.

Les colorations vitales au bleu de crésyle ou au bleu de méthylène permettent en outre de remarquer la présence, dans l'axe du trichome, d'un élément (*cc*) que l'on distingue très nettement sur les préparations colorées par l'hématoxyline ferrique (*fig.* 7) ou par la réaction nucléale de Feulgen (*fig.* 8). Cet élément retient la laque ferrique et apparaît en violet par la réaction de Feulgen. On le voit dans tous les trichomes et il va d'une extrémité à l'autre. On remarque bien çà et là quelques interruptions de ce filament, dues peut-être à la présence d'une cloison transversale, mais ordinairement ces techniques ne permettent pas de constater la position des cloisons transversales.

La teinte rouge orangé des inclusions visibles *in vivo* dans les trichomes rappelant celle du carotène, nous avons essayé sur ces inclusions les réactions des caroténoïdes (acide sulfurique concentré et iodo-iodure de potassium). Ces réactions ont été nettement positives. D'autre part, ces inclusions ne sont pas biréfringentes et leur teinte paraît trop intense pour que l'on puisse penser à des inclusions lipidiques contenant un lipochrome à l'état dissous; il s'agit donc de grains amorphes dont la teinte rappelle, par ailleurs, plutôt celle du lycopène de la Tomate que celle du carotène de la Carotte; pour ces diverses raisons, il nous semble que ces grains sont constitués par un caroténoïde différent du carotène.

En résumé, l'étude cytologique de *Spirulina versicolor* nous a montré que cet organisme ne semble pas nettement différent des autres Cyanophycées. Comme dans les Algues bleues, on constate la présence d'un élément central, absolument constant et possédant les caractères de la chromatine et de l'acide thymonucléique, élément que l'on a coutume de désigner sous le nom de corps central et auquel on attribue le rôle de noyau de la cellule, et, en outre, dans la région périphérique, qui seule possède le pigment, des vacuoles contenant de la métachromatine, des globules lipidiques, du glycogène.

Nous avons observé aussi des inclusions rouge orangé, dues vraisemblablement à un caroténoïde, tout à fait analogues à celles que nous avions déjà remarquées dans une autre Cyanophycée.

Bien qu'il nous ait été impossible de déceler, dans tous les trichomes et à des distances à peu près constantes, l'existence de cloisons transversales, la présence certaine de cloisons transversales permet de conclure que *Spirulina versicolor* est construite sur le type des autres Cyanophycées.

ALGOLOGIE. — *Sur la structure du procarpe et le développement du gonimoblaste chez* Lejolisia mediterranea. Note (¹) de M. et Mme **Jean Feldmann**, transmise par M. Alexandre Guilliermond.

Cette petite Céramiacée, relativement rare dans la Méditerranée, a été souvent prise comme type de Céramiacée dans les ouvrages classiques.

Décrite en 1859 par E. Bornet (²), elle n'a fait l'objet d'aucune recherche ultérieure, et la structure de son procarpe et le mode de développement de son gonimoblaste restaient mal connus. Nous avons pu les étudier sur des échantillons dragués par 25 mètres de profondeur aux environs de Banyuls-sur-Mer (Pyr.-Or.), fin juillet 1939.

Les procarpes sont situés à l'extrémité des rameaux latéraux composés de trois à quatre cellules axiales, très courtes, sauf la cellule inférieure. La cellule axiale fertile est la deuxième ou la troisième cellule de ce rameau à partir du sommet. Elle donne naissance à trois cellules péricentrales dont l'une constitue la cellule-support qui produit, sur sa face externe, une cellule stérile, et latéralement un rameau carpogonial quadricellulaire dont la cellule terminale constitue le carpogone et se prolonge par un trichogyne long et cylindrique. Le procarpe du *Lejolisia* se rapproche donc de celui des *Ptilothamnion*, qui présente la même structure. Il diffère de celui des *Spermothamnion* par le fait que la cellule axiale fertile est souvent la troisième cellule du rameau et non régulièrement la seconde, et surtout par l'absence, sous la cellule axiale fertile, d'une autre cellule axiale spécialisée, riche en matières de réserve.

Après la fécondation, la cellule-support se divise en deux. La cellule inférieure constitue la cellule basale et la cellule supérieure la cellule dans laquelle pénètre le noyau diploïde provenant du carpogone fécondé. Il est probable que cette pénétration s'effectue par l'intermédiaire d'une cellule de jonction (cellule sporogène), mais nous n'avons pas réussi à observer ce stade dans nos préparations.

La cellule auxiliaire se divise en deux pour former à son sommet la cellule-mère du gonimoblaste d'où naissent un petit nombre de volumineuses carpospores ovoïdes ou pyriformes, insérées sur la cellule-mère du

---

(¹) Séance du 12 février 1940.

(²) *Ann. Sc. nat. Bot.*, 4e série, 11, 1859, p. 88.

gonimoblaste, soit directement, soit par l'intermédiaire d'une petite cellule stérile.

Au cours du développement du gonimoblaste, la cellule axiale située sous la cellule axiale fertile donne naissance à un verticille de filaments

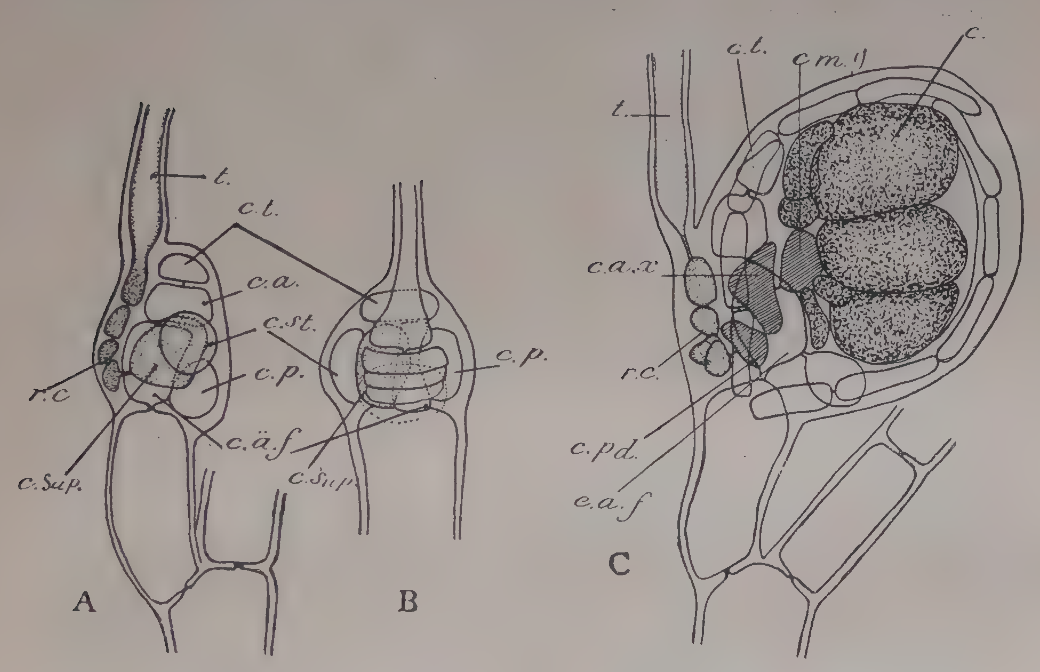


Fig. A. Procarpe vu de côté. — Fig. B. Procarpe vu de face. — Fig. C. Gonimoblaste en voie de développement.

c. t., cellule terminale; *c. a.*, cellule axiale; *c. a. f.*, cellule axiale fertile; *c. p.*, cellule péricentrale; *c. sup.*, cellule-support; *c. st.*, cellule stérile; *r. c.*, rameau carpogonial; *t.*, trichogyne; *c. pd.*, cellule-pied; *c. m. g.*, cellule-mère du gonimoblaste; *c. ax.*, cellule auxiliaire; *c.*, carpospores.

pluricellulaires et parfois ramifiés qui s'accroissent à l'intérieur de la membrane générale du procarpe, formant une enveloppe continue autour du gonimoblaste et constituant ainsi un véritable cystocarpe. En même temps, le rameau carpogonial et son trichogyne, qui persiste un certain temps, sont rejetés sur le côté par le développement du cystocarpe qui prend une position terminale. A la maturité, la partie supérieure du cystocarpe se gélifie et il se forme une ouverture circulaire par où s'échappent les carpospores.

Le mode de développement du gonimoblaste du *Lejolisia*, qui ne présente qu'une seule cellule auxiliaire, diffère donc nettement de celui des *Spermo-*

thamnion chez lesquels il se développe deux cellules auxiliaires opposées. Il se rapproche par contre beaucoup de celui des *Ptilothamnion*.

Il diffère de celui de toutes les autres Céramiacées par l'existence, autour du gonimoblaste, d'une enveloppe continue comparable à celle des Rhodomélacées. Mais l'étude de son développement montre que cette enveloppe est l'homologue de l'involucre de filaments verticillés libres comme il en existe chez beaucoup de Céramiacées (*Spermothamnion* en particulier).

En résumé, l'étude de la structure du procarpe et du développement du gonimoblaste du *Lejolisia* montre que ce genre est beaucoup plus voisin du genre *Ptilothamnion* que du genre *Spermothamnion* dont on le rapprochait jusqu'ici.

ZOOLOGIE. — *Sur la relation entre la mue et le pouvoir régénérateur* (*à propos d'expériences de régénération chez les Dromies*). Note (¹) de Mme **Louise Nouvel**, présentée par M. Charles Pérez.

Au cours de mes expériences sur la régénération des péréiopodes chez les Crevettes (²), j'ai eu l'occasion de montrer qu'il n'y a pas de périodes de complète inactivité régénératrice dans l'intervalle séparant deux mues. En effet, l'amputation d'une patte thoracique pratiquée à n'importe quel niveau et exécutée à n'importe quel moment par rapport à la mue de l'animal est toujours suivie, après cicatrisation, de l'édification soit d'un bourgeon accrescent, soit d'un blastème se formant à l'abri de la cicatrice. Si les ablations sont exercées sur de grands individus ou durant la période de l'année où les intermues sont longues, les processus régénérateurs débutent immédiatement après la cicatrisation mais sont plus lents. Cette activité régénératrice, prête à se manifester dès qu'une amputation est pratiquée, je l'avais attribuée au fait que les Crevettes muent à des intervalles tellement rapprochés (³) que, chez elles, la nouvelle carapace doit être sécrétée de façon continue au cours de chaque intermue.

Cette relation entre la préparation de la mue ou sécrétion de la chitine et le pouvoir régénérateur ne peut être mieux démontrée qu'en pratiquant des amputations sur des Crustacés qui muent rarement. Abelous (⁴) mit en relief l'existence, au cours d'une intermue, de trois phases successives

(¹) Séance du 12 février 1940.

(²) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 611; *Recueil Inst. Torley Rousseau*, **6**, II, 1937, p. 161.

(³) *Bull. Soc. zool. de France*, **58**, 1933, p. 71.

(⁴) *C. R. Soc. Biol.*, **112**, 1933, p. 1613.

dans la réaction consécutive à toute ablation : une première période d'inactivité, une seconde période d'activité morphogénétique qui coïncide avec la période de la sécrétion de la nouvelle carapace, et enfin une troisième période à nouveau d'inactivité qui précède le rejet de la carapace et qui peut se prolonger plusieurs mois chez certains individus.

Cette discontinuité dans le temps du pouvoir régénérateur est vérifiée par les expériences que j'ai eu l'occasion de faire sur *Dromia vulgaris* M. Edw. J'ai amputé une des pinces, au plan d'autotomie et ai effectué l'ablation d'une des pattes postérieures. Ces dernières présentent, chez les Dromies, un aspect caractéristique; elles sont réduites et leur insertion est rejetée sur le dos. J'ai pu maintenir ces animaux plusieurs mois en aquarium, à Banyuls, grâce à la bienveillance de M. le professeur Chatton et à la surveillance de M. Le Calvez. Comme j'avais pris la précaution d'exécuter les amputations sur des animaux de tailles [5] très variées, j'ai été très étonnée de constater que certains grands animaux qui peuvent muer tout au plus une fois par an, donnent des bourgeons de régénération au bout de très peu de temps (1 mois; ex., cas 6), alors que de petites Dromies n'avaient pas encore restauré leurs appendices lésés après 4 mois de captivité (ex., cas 1). Chez d'autres animaux fixés lors de leur mue, les moignons ne montraient aucune apparence de bourgeon (cas 2 et 9).

Le tableau ci-dessous indique les résultats obtenus.

Toutes les amputations de la pince et de la patte postérieure de chaque individu ont été effectuées le même jour (10 mai). Si les Dromies muent, elles sont fixées.

Taille.	Date de fixation.	État des moignons.
1. 18mm	15 septembre.	Cicatrice.
2. 19	Mue le 10 juillet.	Pas de bourgeon.
3. 19	1er août.	Cicatrice.
4. 20	1er »	Grands bourgeons.
5. 20	15 »	Cicatrice.
6. 25	15 juin.	Grands bourgeons.
7. 26	15 septembre.	Cicatrice.
8. 29	1er juillet.	Cicatrice.
9. 31	Mue le 25 juillet.	Pas de bourgeon.
10. 31	1er septembre.	Petits bourgeons.
11. 35	15 »	Cicatrice.
12. 40	1er »	Cicatrice.

(5) Les tailles indiquées représentent la plus grande largeur de l'animal.

On remarque immédiatement que les Dromies muent rarement, puisque des petits individus n'ont pas changé de carapace après trois mois de captivité.

Les observations rapportées ci-dessus paraissent au premier abord contradictoires. Elles trouvent leur explication dans le fait que ces Dromies sont, au moment où elles ont subi le traumatisme, à des stades de préparation de la mue très variables. Ainsi, chez les individus 4, 6 et 10, les ablations ont dû être faites en pleine période de sécrétion de la chitine. Les cas 2 et 9 montrent que la période d'activité morphogénétique a déjà cessé 2 mois avant la mue. Tous les autres cas se rapportent à des ablations qui auront été exercées soit après une mue, soit, au contraire, juste avant une mue.

J'ai tenu à vérifier les résultats macroscopiques en effectuant des coupes dans les moignons des petites Dromies (cas 3, 4 et 5) qui, après 2 à 3 mois, ne présentaient aucune trace de régénération. Tous étaient au stade de cicatrisation : l'étalement de l'hypoderme cicatriciel est achevé, mais aucune mitose ne se voit. Donc la première période, où il n'y a aucune activité génératrice, correspond bien à une période de repos entre la fin de la cicatrisation et le début de la régénération.

On remarque ainsi combien les aspects de la régénération sont différents lorsqu'on s'adresse à des Crustacés qui muent ou fréquemment (Crevettes) ou, au contraire, très rarement (Crabes et Dromies).

J'ajoute quelques indications sur la forme des bourgeons de régénération des Dromies. Que ce soient des bourgeons de pinces ou de pattes locomotrices réduites ou non, les bourgeons percent la cicatrice et poussent avec leurs articles en série parfaitement rectiligne. Les bourgeons droits n'avaient jamais encore été signalés chez des Crustacés Brachyoures où les quelques formes étudiées chez les Oxyrhynques et les Brachyrhynques sont des bourgeons externes enroulés [cf. Ch. Pérez (5)].

ENTOMOLOGIE. — *Sur la biologie de* Myzodes (Myzus) persicæ *Sulz.* (*Hémiptère Phytophthire* Aphididæ) *en Bretagne*. Note de M. **Raymond Poisson**, présentée par M. Charles Pérez.

Myzodes persicæ Sulz. est un Puceron, connu improprement sous le nom de Puceron gris du pêcher, car, si sa pigmentation est variable, elle ne

---

(5) *Livre Centenaire Soc. entomologique*, 1932, p. 473.

semble jamais être grise. C'est une espèce à peu près cosmopolite signalée des régions chaudes et tempérées du globe, même de celles où les hivers sont rigoureux. On le considère comme extrêmement abondant en France. Espèce migrante, son habitat primaire est représenté par les arbres fruitiers, surtout les Amygdalées, et en particulier le pêcher. Les plantes-hôtes secondaires seraient nombreuses [F. V. Théobald, 1909, J. Davidson, 1926 (1), Newsky 1929 (2), M. Martelli 1939) (3) etc.]; mais des vérifications en diminueraient sans doute la liste. Quoi qu'il en soit, l'Aphidien peut causer de gros dégâts, principalement au pêcher d'une part, à la pomme de terre et au tabac d'autre part. En outre, on tend à le considérer de plus en plus comme l'un des principaux agents vecteurs des maladies dites de *dégénérescence* de la pomme de terre et, d'une manière générale, comme l'un des agents de transmission de la *mosaïque* des légumes [T. Fukushi, 1937 (4), Bawden, 1939 (5)].

Des cas de maladie de *dégénérescence* étant signalés dans certaines cultures de pommes de terre en Bretagne, j'ai pensé qu'il ne serait pas inutile de m'efforcer de préciser la biologie de *M. persicæ* dans cette contrée de la France.

M. persicæ, nous le rappelons, est une espèce migrante, mais dont la migration est facultative. Il semble que dans toute la France moyenne, comme cela a lieu dans les régions à hivers froids, l'Aphidien hiverne à l'état d'œuf sur son hôte initial, en général le pêcher. Par contre, dans le midi de la France, en Algérie, il se multiplie toute l'année parthénogénétiquement sur des plantes adventices, sans retour à l'hôte primaire. Il en serait de même dans beaucoup de serres de la région de Paris où le Puceron se reproduit par voie agame, tout l'hiver sur diverses plantes.

A la suite d'observations effectuées cet hiver, j'ai pu me rendre compte qu'il en est de même en Bretagne, dans les régions côtières productrices de primeurs, mais dans des conditions différentes. Les pommes de terre de semence, conservées dans des caisses, sont placées dans des greniers ou des granges semi-obscures. Ces locaux ne sont pas chauffés; néanmoins, *Myzus persicæ s'y reproduit par voie agame en se nourrissant aux dépens des*

---

(1) *A list of British Aphids*, London, 1926.
(2) *Edit. St. exp.*, Uzbékistan, 1929.
(3) *Boll. dell. Ist. Entom. del R. Univ. Bologna*, **11**, 1939, p. 67-87.
(4) *Sapp. Soc. Agr. and Forest*, **29**, n° **139**, 1937, p. 189-216.
(5) *Plant virus and virus diseases* (*Chronica Bot.*, Comp., 1939).

germes, si courts soient-ils. En janvier et février 1940, malgré un hiver particulièrement rigoureux et qui a causé des dégâts importants dans les réserves de pommes de terre, j'ai constaté la présence, sur des tubercules de semence, dans certaines fermes, de nombreuses femelles parthénogénétiques aptères du Puceron, des femelles ailées et des jeunes à différents stades larvaires.

Pour les tubercules les plus infestés, les germes d'abord, le tubercule ensuite se ramollissent et se flétrissent, ou bien la sève s'écoulant par les multiples piqûres, mouille la pomme de terre, favorisant ainsi l'infection par des mycéliums, en particulier le *Phytophthora infestans* (Mont.) (Mildiou).

Il est à noter que l'Aphidien recherche de préférence les tubercules situés dans les endroits les moins éclairés montrant ainsi, en cette période de l'année, un phototropisme nettement négatif. Il résulte de ces premières observations qui jusqu'ici se rapportent surtout à la région malouine, grande productrice de pommes de terre, que l'Aphidien *Myzodes persicæ* peut se multiplier par voie agame pendant tout l'hiver sur les tubercules, et en particulier sur ceux réservés aux semences, dans les granges et greniers. Cette multiplication agame continue hivernale, qui peut favoriser l'extension des maladies de *dégénérescence*, n'empêche pas en outre, dans cette même région, l'existence possible d'une hivernation du Puceron dans la nature à l'état d'œuf, sur le pêcher par exemple, arbre très commun dans tous les jardins. Il y aurait donc lieu de traiter par des insecticides les tubercules de semence pendant la période hivernale, et cela jusqu'à l'époque des *emblavures*, au même titre que les pêchers au printemps, pour diminuer le nombre des formes migratrices.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Préparation et poids moléculaire de la myoglobine de cheval (hémoglobine musculaire) cristallisée.* Note (1) de M. **Jean Roche** et Mlle **Hélène Vieil**, présentée par M. Maurice Javillier.

Le poids moléculaire de la myoglobine de Cheval a fait jusqu'ici l'objet de déterminations présentant une certaine discordance, bien qu'elles aient

---

(1) Séance du 12 février 1940.

toutes été basées sur l'ultracentrifugation du pigment. Sa valeur serait en effet égale à 34800 pour Theorell ([2]) et à 17500 pour Pedersen, dont les résultats n'ont pas été publiés dans leur ensemble, mais ont été à plusieurs reprises cités par Svedberg ([3]). Ayant mis au point un procédé de préparation simple de l'hémoglobine musculaire cristallisée, nous nous sommes proposé d'en déterminer le poids moléculaire par osmométrie. Nous espérions obtenir ainsi des données permettant à la fois de contrôler les résultats de l'ultracentrifugation de la myoglobine et de préciser le poids moléculaire de celle-ci.

L'hémoglobine du muscle squelettique de Cheval a été extraite par macération du tissu haché dans trois fois son volume d'eau distillée pendant 12 heures à 0°. La solution ainsi obtenue contient en abondance des protéines incolores, de petites quantités d'hémoglobine sanguine et le pigment musculaire. Or la myoglobine est beaucoup plus soluble dans les milieux riches en sels neutres que les autres protéines extraites simultanément [Morgan ([4])]; aussi la sépare-t-on en précipitant ces dernières par addition à la macération musculaire de sulfate d'ammonium en quantité correspondant à 90-92 % de la saturation en ce sel à 20°. Lorsque cette opération a été bien conduite, la solution filtrée ne renferme pas d'autre protéine que la myoglobine; il suffit alors de l'enrichir progressivement en sulfate d'ammonium jusqu'à la limite de la saturation en celui-ci pour provoquer la cristallisation du pigment en prismes allongés, associés en éventail, comme dans le mode opératoire décrit par Theorell. La myoglobine ainsi obtenue a été dissoute dans de l'eau distillée, méthémoglobinisée par action du ferricyanure de potassium et débarrassée de ses impuretés salines par dialyse sous pression à 0°.

La pression osmotique et le poids moléculaire du chromoprotéide ont été déterminés par la méthode d'Adair ([5]) appliquée à des solutions en équilibre osmotique à 0° avec des mélanges tampon de phosphates alcalins M/15 (Sörensen) de pH 6,82. Les résultats obtenus ont été rassemblés dans le tableau ci-après, où C désigne la concentration des solutions en protéine ($g./100^{cm^3}$), p la pression osmotique observée (mm. Hg),

---

([2]) *Biochem. Ztschr.*, **268**, 1934, p. 46.
([3]) *Nature*, **139**, 1937, p. 1051; *Proc. Roy. Soc.*, A, **127**, 1939, p. 1.
([4]) *Journ. of biol. Chem.*, **112**, 1936, p. 557.
([5]) *Proc. Roy. Soc.*, A, **120**, 1928, p. 573.

$\pi = p/C$ la pression osmotique par unité de concentration et M/Φ le poids moléculaire calculé au facteur Φ près ([5]), Φ étant pratiquement égal à l'unité dans les cas étudiés.

Préparation.	C.	p.	π.	M/Φ.
I....................	2,33	24,85	10,66	15 970
III....................	1,75	16,32	9,32	18 270
I....................	0,95	9,74	10,25	16 610
II....................	0,93	8,83	9,45	18 020
II....................	0,68	6,72	9,88	17 240
III....................	0,57	6,17	10,87	15 670
III....................	0,26	2,55	9,80	17 380
			Moyenne......	16 850

Ces résultats permettent de conclure que le poids moléculaire de la myoglobine de Cheval est égal, aux erreurs d'expérience près, à 16800 ; ils sont en accord avec ceux obtenus par Pedersen à l'aide d'une méthode essentiellement différente.

L'hémoglobine musculaire du Cheval est donc, comme les érythrocruorines endoglobulaires des diverses Lamproies (Svedberg et Eriksson-Quenssel, Roche et Fontaine) un monomère Hb (*unité* de Svedberg) contenant un atome-gramme de fer par molécule. Elle se différencie à cet égard des hémoglobines sanguines des Vertébrés supérieurs, Hb_4, de poids moléculaire égal à 68 000 (Adair, Svedberg), lesquels peuvent se dissocier réversiblement en dimère Rb_2 en présence d'urée (Burk et Greenberg, Steinhardt) ou sous l'action de la chaleur (Roche et Chouaiech). Comme tous les pigments hémoglobiniques (myoglobines, érythrocruorines, hémoglobines) sont constitués par l'union du même groupement prosthétique, la protohématine, à une protéine particulière à chacun d'eux (Roche), il apparaît que la nature de celle-ci doit, dans une certaine mesure, déterminer la taille de leurs molécules.

PROTISTOLOGIE. — *Le chondriome des Eugléniens et des Cryptomonadines.* Note [1] de M. **André Hollande**.

Les mitochondries chez les Flagellés libres sont mal connues; elles ont échappé généralement à l'attention des chercheurs, qui décrivent, comme chondriome, les enclaves cytoplasmiques les plus diverses : grains péripharyngiens et sphérules lipidiques des Cryptomonadines; vacuoles, granules cytoplasmiques, corps mucifères des Eugléniens. La grande fragilité des mitochondries, leur destruction par l'acide acétique, leur coloration élective difficile, même après bonne fixation, expliquent ces multiples confusions. Nous nous bornerons à présenter ici les résultats de nos recherches concernant *Chilomonas paramæcium* (Cryptomonadine incolore), et divers Eugléniens sans chlorophylle (Astasiacées, Péranémacées) où nous avons mis en évidence un chondriome typique, semblable, à sa localisation près, à celui des cellules animales ou végétales.

Chez *Chilomonas paramæcium*, le chondriome se présente sous la forme de petits chondriocontes, fort nombreux et serrés les uns contre les autres. Ils sont disposés immédiatement sous la membrane, sans ordre apparent, mais parfois plus ou moins bien orientés le long des stries cuticulaires. Leur taille, assez réduite, varie peu; leur forme est, soit celle de petits bâtonnets épais, sinueux, soit celle d'haltères. Ils n'élaborent pas d'amidon. Nous n'avons pu les mettre en évidence par la coloration vitale au vert Janus; par contre, dans les sujets traités par la solution iodo-iodurée, ils apparaissent réfringents et prennent une teinte brune très légère. En coupe optique, les mitochondries constituent sur les bords du Protiste, après action de ce réactif, une zone brunâtre très nette. La fuchsine d'Altmann, après fixation spéciale, fournit des préparations très électives.

Chez les Eugléniens incolores, Péranémacées et Astasiacées, le chondriome est très développé, localisé à la périphérie de la cellule, sous les téguments. Il se présente d'ordinaire sous forme de chondriocontes droits ou sinueux (*Anisonema*, *Entosiphon*, *fig.* B), qui dans une même espèce sont, selon les individus, longs et minces ou plus courts et épais; parfois

---

(1) Séance du 30 octobre 1939.

même, on ne voit que de courts bâtonnets. Dans les *Petalomonas* (*fig.* A) *Notosolenus*, *Sphenomonas*, ainsi que chez *Astasia longa* et d'autres Astasiacées, les chondriocontes sont généralement *ramifiés*, comme cela s'observe, entre autres, chez les Volvocales [Hovasse ([2])] et dans les Champignons du genre *Saprolegnia* (Guilliermond); les branches sont parfois si

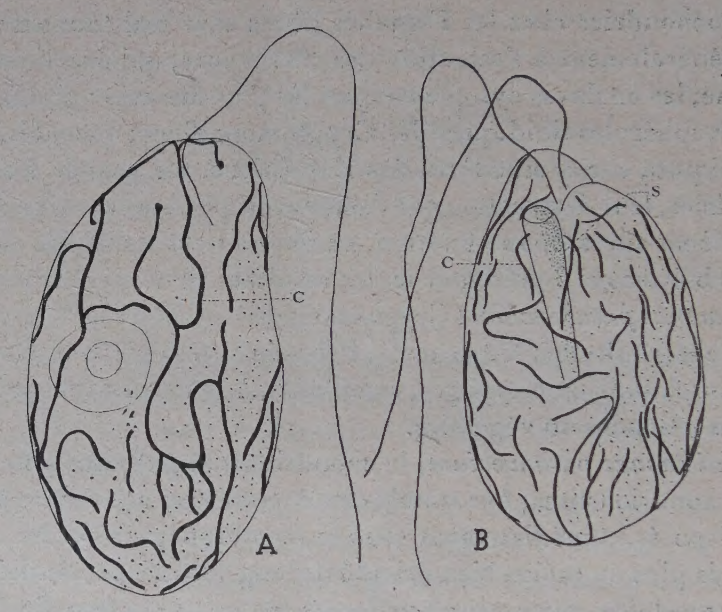


Fig. A. — *Petalomonas Steinii* Klebs. Avec chondriocontes ramifiés (*c*).
Fig. B. — *Entosiphon sulcatum* Stein. Avec chondriocontes non ramifiés (*c*); *s*, organe en bâtonnet.

longues et si nombreuses qu'elles simulent un réseau. Seul, l'examen minutieux de frottis permet de reconnaître l'individualité des divers chondriocontes. Les ramifications ne sont toutefois que transitoires; elles manquent chez certains individus où s'observent des chondriocontes typiques portant de place en place des épaississements, points de formation probables de futures branches.

Les éléments mitochondriaux ne se confondent nullement avec les organites sous-cuticulaires, connus sous le nom de corps mucifères ou de trichocystes, avec lesquels ils coexistent parfois. Nous n'observons aucun rapport entre le chondriome et l'appareil de Golgi (parabasal du *Chilo-*

([2]) Hovasse, *Bull. Biol. France et Belgique*, 71, II, 1937, p. 221-236.

monas (3), dictyosomes des Eugléniens (4). Chondriome, appareil de Golgi, système mucifère ou trichocystique constituent des catégories d'organites entièrement distinctes et indépendantes les unes des autres.

Les critères du chondriome chez les Crytomonadines et les Eugléniens seront :

1° sa localisation sous-tégumentaire (cf. Infusoires, Péridiniens, Volvocales);

2° sa morphologie (chondriocontes ramifiés ou non et soumis à des variations dépendant probablement de facteurs physiologiques);

3° ses réactions cytologiques (destruction par l'acide acétique, affinité spécifique pour la fuchsine d'Altmann).

M. Léon Guillet présente un Mémoire de M. Albert Metral intitulé *Un phénomène physique nouveau et ses applications industrielles.*

(Renvoi à la Section de Mécanique.)

La séance est levée à 15h20m.

A. Lx.

---

(3) Hollande, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 370-372.
(4) Hollande, *C. R. Soc. Biol.*, 127, 1938, p. 517.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de janvier 1940.

Cook-Voorhees-Lipman. Contribution of Rutgers to Soil Science, par Selman A. Waksman. Extrait de *Rutgers Alumni Monthly*, 1939; 1 fasc. 23cm.

The Method of proximate analysis and its application to the Study of Plant residues, Composts, and Humus formations, par Selman A. Waksman. Extrait de *Transactions of Third Commission of International Society of Soil Science*. New Brunswick, N. J., 1939, Vol. A; 1 fasc. 23cm,5.

The Role of Microorganisms in the Conservation of the Soil, par Selman A. Waksman et James P. Martin. Extrait de *Science*, Vol. XC. New Brunswick, New Jersey Agricultural Experiment Station, 1939; 1 fasc. 23cm.

The specific effect of Zinc and other heavy metals on growth and fumaric-acid production by Rhizopus, par Jackson W. Foster et Selman A. Waksman. Extrait de *Journal of Bacteriology*, Vol. XXXVII, nº 6, juin 1939. New Brunswick, New Jersey Agricultural Experimental Station; 1 fasc. 25cm,5.

Soil microbiology-Approaches and Accomplishments, par Selman A. Waksman. Extrait des *Annales de l'Institut de Recherches agronomiques de Roumanie*. Vol. X. Bucuresti, Imprimerie Nationale, 1939; 1 fasc. 24cm,5.

Respiration and Lactic acid production by a fungus of the genus Rhizopus, par Selman A. Waksman et Jackson W. Foster. Extrait de *Journal of agricultural Research*, Vol. LVII, nº 12. Washington, 1939; 1 fasc. 23cm.

Hydrogéologie. Introduction à l'étude des eaux destinées à l'alimentation humaine et à l'industrie, par Paul Fourmarier. Paris, Masson et Cie, et Liége, H. Vaillant-Carmanne, S. A., 1939; 1 vol. 25cm.

Observatoire de Zi-Ka-Wei. *Le pendule élastique inversé. Son application au nivellement des instruments astronomiques. Quelques essais*, par le P. Maurice Burgaud S. J. Shanghaï. Imprimerie de la mission catholique, 1939; 1 fasc. 31cm.

Exposition internationale de l'eau. Liége, 1939. *Comptes rendus du Congrès des sciences mathématiques de Liége* (17-22 juillet 1939). Liége, Georges Thone, 1939; 1 vol. 25cm.

Bulletin de l'Institut océanographique. *Observations océanographiques de surface dans l'Océan Atlantique et dans l'Océan Pacifique*, par Jules Rouch. Monaco, 1939; 1 fasc. 25cm.

École d'application de l'Artillerie navale. *Balistique intérieure théorique*, par R. Winter. Leçons professées à l'École d'application de l'Artillerie navale (1938-1939). Paris, Imprimerie Nationale, 1939; 1 vol. 24cm (présenté par M. E. Esclangon).